

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
13 March 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/020819 A1

(51) International Patent Classification⁷: **C08L 5/00**,
1/00, 3/00, C11D 3/16, 3/22, 7/22, 7/60

(21) International Application Number: **PCT/EP02/09228**

(22) International Filing Date: 19 August 2002 (19.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0121148.1 31 August 2001 (31.08.2001) GB
0123380.8 28 September 2001 (28.09.2001) GB

(71) Applicant (for AE, AG, AU, BB, BZ, CA, CY, GB, GD, GH, GM, IE, IL, KE, LC, LK, LS, MN, MW, NZ, OM, SD, SG, SL, SZ, TT, TZ, UG, VC, ZA, ZM, ZW only): **UNILEVER PLC** [GB/GB]; Unilever House, Blackfriars, London EC4P 4BQ (GB).

(71) Applicant (for AL, AM, AT, AZ, BA, BE, BF, BG, BJ, BR, BY, CF, CG, CH, CI, CM, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GA, GE, GN, GQ, GR, GW, HR, HU, ID, IS, IT, JP, KG, KP, KR, KZ, LR, LT, LU, LV, MA, MC, MD, MG, MK, ML, MR, MX, MZ, NE, NL, NO, PH, PL, PT, RO, RU, SE, SI, SK, SN, TD, TG, TJ, TM, TN, TR, UA, UZ, VN, YU only): **UNILEVER NV** [NL/NL]; Weena 455, NL-3013 AL Rotterdam (NL).

(71) Applicant (for IN only): **HINDUSTAN LEVER LIMITED** [IN/IN]; Hindustan Lever House, 165/166 Backbay Reclamation, Maharashtra, 400 020 Mumbai (IN).

(72) Inventors: **HUNTER, Robert, Alan**; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB). **JONES, Christopher**,

Clarkson; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB). **UNALI, Giovanni, Francesco**; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB).

(74) Agents: **ELLIOTT, Peter, William** et al.; Unilever PLC, Patent Department, Colworth House, Sharnbrook, Bedford, Bedfordshire MK44 1LQ (GB).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: **LAUNDRY TREATMENT COMPOSITIONS**

(57) Abstract: A composition comprising a silicone and a substituted polysaccharide comprising 81-4 linkages having covalently bonded on the polysaccharide moiety thereof, at least one deposition enhancing group which undergoes a chemical change in water at a use temperature to increase the affinity of the substituted polysaccharide to a substrate, the substituted polysaccharide further comprising one or more independently selected silicone chains.

WO 03/020819 A1

LAUNDRY TREATMENT COMPOSITIONS

Technical Field

The present invention relates to compositions comprising a substituted polysaccharide of the kind comprising a benefit agent and a deposition aid for deposition of the benefit agent onto a substrate, and a silicone. These compositions are suitable, for example, for use as laundry treatment compositions or as components thereof. It further relates to a method of depositing a silicone from solution or dispersion, onto a substrate by means of such a composition.

Background of the Invention

The deposition of a benefit agent onto a substrate, such as a fabric, is well known in the art. In laundry applications typical "benefit agents" include fabric softeners and conditioners, soil release polymers, sunscreens; and the like. Deposition of a benefit agent is used, for example, in fabric treatment processes such as fabric softening to impart desirable properties to the fabric substrate.

Conventionally, the deposition of the benefit agent has had to rely upon the attractive forces between the oppositely charged substrate and the benefit agent. Typically this requires the addition of benefit agents during the rinsing step of a treatment process so as to avoid adverse effects from other charged chemical species present in the treatment compositions. For example, cationic fabric conditioners are incompatible with anionic surfactants in laundry washing compositions.

Such adverse charge considerations can place severe limitations upon the inclusion of benefit agents in compositions where an active component thereof is of an opposite charge to that of the benefit agent. For example, cotton is negatively charged and thus requires a positively charged benefit agent in order for the benefit agent to be substantive to the cotton, i.e. to have an affinity for the cotton so as to absorb onto it.

Often the substantivity of the benefit agent is reduced and/or the deposition rate of the material is reduced because of the presence of incompatible charged species in the compositions. However, in recent times, it has been proposed to deliver a benefit agent in a form whereby it is substituted onto another chemical moiety which increases its affinity for the substrate in question.

Prior Art

WO-A-98/00500 discloses detergent compositions comprising a peptide or protein deposition aid having a high affinity for fibres or a surface, and a benefit agent attached/adsorbed to the deposition aid. However, this deposition aid does not change chemically such as to increase its affinity for the substrate during the treatment process.

GB-A-1 031 484 discloses stable aqueous dispersions of elastic copolymers which can be converted to cross-linked polymers by the action of heat or acid. They can be used to produce films or covering layers. However, none of the compounds has a benefit agent attached to the deposition enhancing part. There is no disclosure of using these materials in methods of laundry or fabric care.

US-A-5 730 760 discloses a process of fabric washing in which a dye redeposition inhibiting agent is used. The dye redeposition inhibiting polymer used is of a specific type, being produced by polymerising, for example, vinylester monomers. There is not any mention of materials having any surface substantive properties nor is there a description of any reaction by which such surface substantive properties increase during use.

WO-A-92/13114 discloses hair fixative polymers which form a film after application. The polymers are fundamentally different from those of the present invention in that they do not comprise a deposition part attached to a benefit agent. The polymeric material has no particular affinity for hair - it is just applied onto it. There is certainly no mention of a reaction which increases the affinity. Any reaction which occurs leads to the cross-linking of polymer and the formation of film. It is not disclosed that the polymers should be water-soluble or dispersible - they are normally dissolved in an inert carrier such as alcohol.

WO-A-95/35087 discloses a hair fixative amphoteric polymer composition. It is insoluble in water but can be solubilised by use of neutralisers or solubilising alcohol/water mixtures. The polymers do not to undergo any reaction which increases their affinity for hair. There is no benefit agent attached to the polymer.

WO-A-98/29528 discloses cellulose ethers in which some substituents are (poly)alkoxylated, analogues of the latter in which the (poly)alkoxylated groups are terminated with a cationic moiety in the form of a quaternary ammonium group, and cellulose ethers in which some substituents are carboxylic acids in the salt form (i.e. the materials are essentially carboxymethylcellulose variants). None of these substituents in any variant is of a kind which would undergo a chemical change to enhance fabric affinity.

WO-A-99/14245 discloses laundry detergent compositions containing cellulosic based polymers to provide appearance and integrity benefits to fabrics. These polymers are cellulosic polymers in which the saccharide rings have pendant oxygen atoms to which substituents 'R' are bonded, i.e. they are attached to the rings via an ether linkage. The groups 'R' can be hydrogen, lower alkyl or alkylene linkages terminated by carboxylic acid, ester or amide groups. Optionally, up to five alkyleneoxy groups may be interspersed between the groups are the respective oxygen atom. None of the pendant groups is a benefit agent group. However, at least some of these groups may undergo a chemical change such as hydrolysis, in the wash liquor. However no such change would result in an increased affinity for the fabric. On the contrary, because the "ester" group is configured with the carbonyl group closer to the polysaccharide than the oxygen atom (i.e. esters of carboxyalkyl groups), any hydrolysis will result in free acid substituents which will actually result in an increase in solubility and therefore, a decrease in affinity for the fabric.

WO-A-99/14295 discloses structures analogous to those described in WO-A-99/14245 but in one alternative, the substituents 'R' together with the oxygen on the saccharide ring, constitute pendant half-esters of certain dicarboxylic acids. A single example of such a material is given. Again, no pendant group is a benefit agent group. However, the dicarboxylic acid half-esters would tend to hydrolyse in the wash liquor and thereby increase affinity of the material for a cotton fabric. However, first, this mechanism of

action or behaviour is not mentioned. Second, the hydrolysis rate of such dicarboxylic acids half esters is not as great as that of esters of monocarboxylic acids (which are not disclosed or claimed in WO-A-99/14295). Third, the degree of substitution for this variant is specified as being from 0.001 to 0.1. This is so low as to make the
5 enhancement of fabric affinity too low to be worthwhile for this mechanism of action. Fourth, the structures described and claimed insofar as they have such half ester substituents, must also have substituents of the type which are carboxyalkyl groups or esters thereof, i.e. of the type also described in WO-A-99/14245. In the latter (ester)
10 case, these would hydrolyse to the free acid form. The degree of substitution of the latter (0.2 to 2) is considerably higher than for the half-ester groups and the resultant increase in solubility would easily negate any enhanced affinity for the fabric by hydrolysis of the half-ester groups.

WO-A-00/18861 provides a water-soluble or water-dispersible material for deposition
15 onto a substrate during a treatment process, wherein the material comprises:

- (i) a deposition enhancing part having a polymeric backbone; and
- (ii) a benefit agent group attached to the deposition enhancing part by a
20 hydrolytically stable bond;

such that the material undergoes during the treatment process, a chemical change which does not involve the hydrolytically stable bond and by which change the affinity of the material onto the substrate is increased. The preferred materials are substituted
25 polysaccharides.

WO-A-00/18861 mentions as possible benefit groups, lubricants, ironing aids and fabric softeners. However, it is known that silicone materials are especially useful agents for delivering this kind of benefit. Our UK patent application no. 0121148.1, unpublished at
30 the priority date of this application, describes and claims a substituted $\beta_{1,4}$ linked polysaccharide having covalently bonded on the polysaccharide moiety thereof, at least one deposition enhancing group which undergoes a chemical change in water at a use temperature to increase the affinity of the substituted polysaccharide to a substrate, the substituted polysaccharide further comprising one or more independently selected
35 silicone chains.

We have now found that these substituted polysaccharides can be incorporated in compositions containing a silicone *per se* to enhance deposition of the silicone.

Definition of the Invention

5

A first aspect of the present invention provides a composition (e.g. a chemical composition or a laundry treatment composition) comprising a silicone and a substituted polysaccharide comprising β 1,4 linkages having covalently bonded on the polysaccharide moiety thereof, at least one deposition enhancing group which
10 undergoes a chemical change in water at a use temperature to increase the affinity of the substituted polysaccharide to a substrate, the substituted polysaccharide further comprising one or more independently selected silicone chains.

A second aspect of the present invention provides a method for depositing a silicone
15 onto a substrate, the method comprising, contacting in an aqueous medium, the substrate and a composition according to the first aspect of the invention.

A further aspect of the invention provides the use of a composition according to the first aspect of the invention to enhance the softening benefit of a laundry treatment
20 composition on a substrate.

Detailed Description of the Invention

THE SILICONE

25

Silicones are conventionally incorporated in laundry treatment (e.g. wash or rinse) compositions to endow antifoam, fabric softening, ease of ironing, anti-crease and other benefits. Any type of silicone can be used to impart the lubricating property of the present invention however, some silicones and mixtures of silicones are more
30 preferred.

Typical inclusion levels are from 0.01% to 25%, preferably from 0.1% to 5% of silicone by weight of the total composition.

35

Suitable silicones include :

- non-volatile silicone fluids, such as poly(di)alkyl siloxanes, especially polydimethyl siloxanes and carboxylated or ethoxylated variants. They may be branched, partially cross-linked or preferably linear.

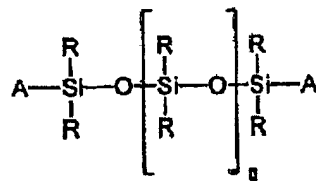
- aminosilicones, comprising any organosilicone having amine functionality for example as disclosed in EP-A-459 821, EP-A-459 822 and WO 02/29152. They may be branched, partially cross-linked or preferably linear.

- any organosilicone of formula H-SXC where SXC is any such group hereinafter defined, and derivatives thereof.

-reactive silicones and phenyl silicones

The choice of molecular weight of the silicones is mainly determined by processability factors. However, the molecular weight of silicones is usually indicated by reference to the viscosity of the material. Preferably, the silicones are liquid and typically have a viscosity in the range 20 cStokes to 300,000 cStokes. Suitable silicones include dimethyl, methyl (aminoethylaminoisobutyl) siloxane, typically having a viscosity of from 100 cStokes to 200 cStokes with an average amine content of ca. 2mol% and, for example, Rhodorsil Oil 21645, Rhodorsil Oil Extrasoft and Wacker Finish 1300.

More specifically, materials such as polyalkyl or polyaryl silicones with the following structure can be used :



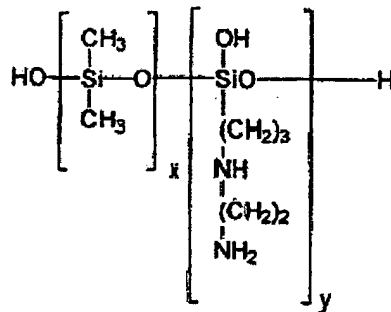
The alkyl or aryl groups substituted on the siloxane chain (R) or at the ends of the siloxane chains (A) can have any structure as long as the resulting silicones remain fluid at room temperature.

- R preferably represents a phenyl, a hydroxy, an alkyl or an aryl group. The two R groups on the silicone atom can represent the same group or different groups. More preferably, the two R groups represent the same group preferably, a methyl, an ethyl, a propyl, a phenyl or a hydroxy group. "q" is preferably an integer from about 7 to about 8,000. "A" represents groups which block the ends of the silicone chains. Suitable A groups include hydrogen, methyl, methoxy, ethoxy, hydroxy, propoxy, and aryloxy.

- Preferred alkylsiloxanes include polydimethyl siloxanes having a viscosity of greater than about 10,000 centistokes (cst) at 25°C; and a most preferred silicone is a reactive silicone, i.e. where A is an OH group.

Suitable methods for preparing these silicone materials are disclosed in US-A-2,826,551 and US-A-3,964,500.

- Other useful silicone materials include materials of the formula:



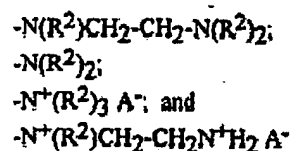
wherein x and y are integers which depend on the molecular weight of the silicone, the viscosity being from about 10,000 (cst) to about 500,000 (cst) at 25°C. This material is also known as "amodimethicone".

Other silicone materials which can be used, correspond to the formulae:

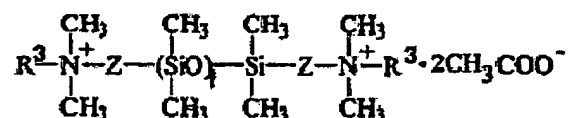


wherein G is selected from the group consisting of hydrogen, phenyl, OH, and/or C₁₋₈ alkyl; a denotes 0 or an integer from 1 to 3; b denotes 0 or 1; the sum of n + m is a

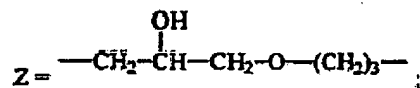
number from 1 to about 2,000; R^1 is a monovalent radical of formula $C_pH_{2p}L$ in which p is an integer from 2 to 8 and L is selected from the group consisting of



wherein each R^2 is chosen from the group consisting of hydrogen, phenyl, benzyl, a
5 saturated hydrocarbon radical, and each A^- denotes a compatible anion, e.g. a halide ion; and

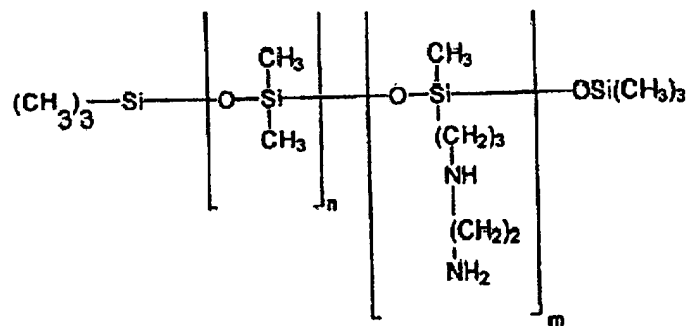


10 wherein



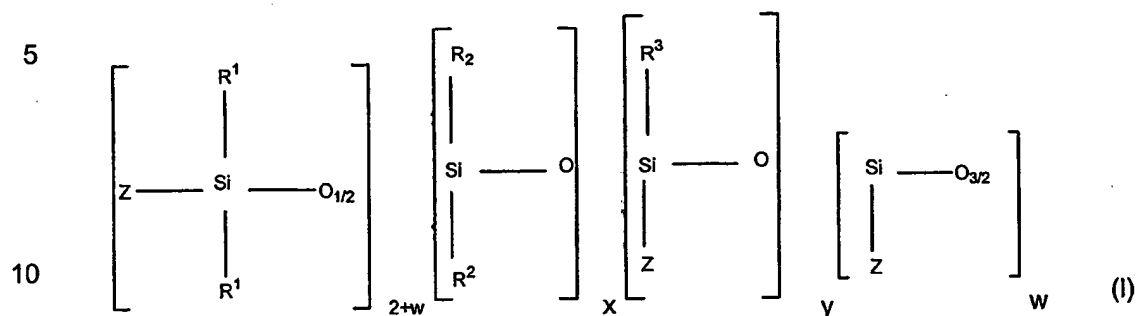
R^3 denotes a long chain alkyl group; and f denotes an integer of at least about 2.

15 Another silicone material which can be used, has the formula:



wherein n and m are the same as before.

Other suitable silicones comprise linear, cyclic, or three-dimensional polyorganosiloxanes of formula (I)



wherein

(1) the symbols Z are identical or different, represent R^1 , and/or V;

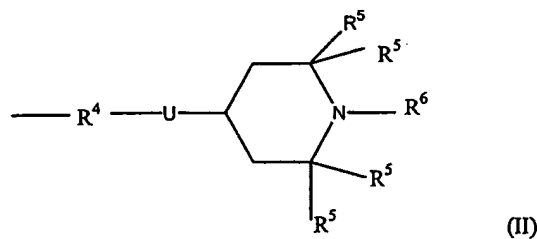
15

(2) R^1 , R^2 and R^3 are identical or different and represent a monovalent hydrocarbon radical chosen from the linear or branched alkyl radicals having 1 to 4 carbon atoms, the linear or branched alkoxy radicals having 1 to 4 carbon atoms, a phenyl radical, preferably a hydroxy radical, an ethoxy radical, a methoxy radical or a methyl radical;

20

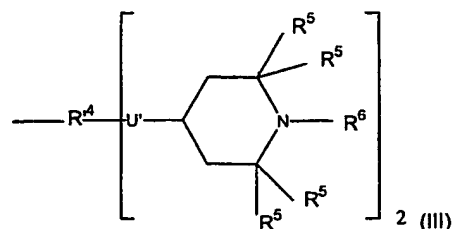
(3) the symbols V represent a group of sterically hindered piperidinyll functions chosen from

25



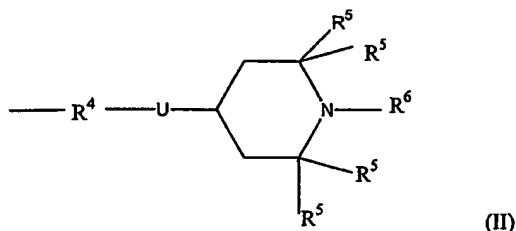
or

30



For the groups of formula II

5



10

- R^4 is a divalent hydrocarbon radical chosen from

- linear or branched alkylene radical, having 2 to 18 carbon atoms;
- linear or branched alkylene-carbonyl radical where the alkylene part is linear or branched, comprising 2 to 20 carbon atoms;

15

- linear or branched alkylene-cyclohexylene where the alkylene part is linear or branched, comprising 2 to 12 carbon atoms and the cyclohexylene comprises an OH group and possibly 1 or 2 alkyl radicals having 1 to 4 carbon atoms;

- the radicals of the formula $-R^7-O-R^7$ where the R^7 radical is identical or different represents an alkylene radical having 1 to 12 carbon atoms;

20

- the radicals of the formula $-R^7-O-R^7$ where the R^7 radical is as indicated previously and one or both are substituted by one or two OH groups;

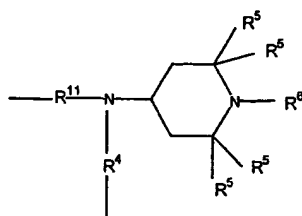
- the radicals of the formula $-R^7-COO-R^7$ where the $-R^7$ radicals are as indicated previously;

- the radicals of formula $R^8-O-R^9-O-CO-R^8$ where the R^8 and R^9 radicals are identical or different, represent alkylene radicals and have 2 to 12 carbon atoms and the radical R^9 is possibly substituted with a hydroxyl radical;

25

- U represents $-O-$ or $-NR^{10}-$, R^{10} is a radical chosen from a hydrogen atom, a linear or branched alkyl radical comprising 1 to 6 carbon atoms and a divalent radical of the formula:

30



where R^4 is as indicated previously, R^5 and R^6 have the meaning indicated below et R^{11} represents a divalent alkylene radical, linear or branched, having 1 to 12 carbon atoms, one of the valent bonds (one of R^{11}) is connected to an atom of $-NR^{10}-$, the other (one of R^4) is connected to a silicone atom;

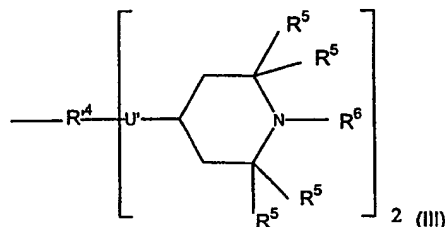
5 -the radical R^5 is identical or different, chosen from the linear or branched alkyl radicals having 1 to 3 carbon atoms and the phenyl radical;

-the radical R^6 represents a hydrogen radical or the R^5 radical or O.

For the groups of formula (III):

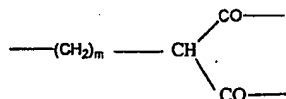
10

15



R^4 is chosen from a trivalent radical of the formula:

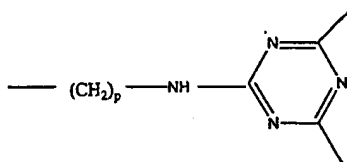
20



where m represents a number between 2 and 20,

25 and a trivalent radical of the formula:

30



where p represents a number between 2 and 20;

- U represents $-O-$ or NR^{12} , R^{12} is a radical chosen from a hydrogen atom, a linear or branched alkyl radical comprising 1 to 6 carbon atoms;

35

- R^5 and R^6 have the same meaning as proposed for formula (II); and

- (4) - the number of units η Si without group V comprises between 10 and 450
- the number of units η Si with group V comprises between 1 and 5,
- $0 \leq w \leq 10$ and $8 \leq y \leq 448$.

5

THE SUBSTITUTED POLYSACCHARIDE

In the substituted polysaccharide, the silicone chain is preferably attached to the polysaccharide by a covalent stable bond. That means that the bonding of the silicone
10 should be sufficiently stable so as not to undergo hydrolysis in the environment of the treatment process for the duration of that process. For example, in laundry cleaning applications, the substituted polysaccharide should be sufficiently stable so that the bond between the silicone and polysaccharide does not undergo hydrolysis in the wash liquor, at the wash temperature, before the silicone has been deposited onto the fabric.

15

Preferably, the bond between the silicone and the polysaccharide is such that the decay rate constant (k_d) of the material in an aqueous solution at 0.01 wt% of the material together with 0.1 wt% of anionic surfactant at a temperature of 40°C at a pH of 10.5 is such that $k_d < 10^{-3} \text{s}^{-1}$.

20

The substituted polysaccharide of the present invention is water-soluble or water-dispersible in nature and comprises a polysaccharide substituted with at least one silicone attached to the polysaccharide aid by a hydrolytically stable bond.

25 By water-soluble, as used herein, what is meant is that the material forms an isotropic solution on addition to water or another aqueous solution.

By water-dispersible, as used herein, what is meant is that the material forms a finely divided suspension on addition to water or another aqueous solution.

30

By an increase in the affinity of the substituted polysaccharide for a substrate such as a textile fabric upon a chemical change, what is meant is that at some time during the treatment process, the amount of material that has been deposited is greater when the chemical change is occurring or has occurred, compared to when the chemical change
35 has not occurred and is not occurring, or is occurring more slowly, the comparison

being made with all conditions being equal except for that change in the conditions which is necessary to affect the rate of chemical change.

Deposition onto a substrate includes deposition by adsorption, co-crystallisation,
5 entrapment and/or adhesion.

The Polysaccharide Part

The polysaccharide is preferably $\beta_{1,4}$ linked and is a cellulose, a cellulose derivative, or
10 another $\beta_{1,4}$ -linked polysaccharide having an affinity for cellulose, such as mannan and glucomannan.

Preferably, the polysaccharide has only $\beta_{1,4}$ linkages. Optionally, the polysaccharide has linkages in addition to the $\beta_{1,4}$ linkages, such as $\beta_{1,3}$ linkages. Thus, optionally
15 some other linkages are present. Polysaccharide backbones which include some material which is not a saccharide ring are also within the ambit of the present invention (whether terminal or within the polysaccharide chain).

The polysaccharide may be straight or branched. Many naturally occurring
20 polysaccharides have at least some degree of branching, or at any rate at least some saccharide rings are in the form of pendant side groups (which are therefore not in themselves counted in determining the degree of substitution) on a main polysaccharide backbone.

25 A polysaccharide comprises a plurality of saccharide rings which have pendant hydroxyl groups. In the substituted polysaccharides of the present invention, at least some of these hydroxyl groups are independently substituted by, or replaced with, one or more other substituents, at least one being a silicone chain. The "average degree of substitution" for a given class of substituent means the average number of substituents
30 of that class per saccharide ring for the totality of polysaccharide molecules in the sample and is determined for all saccharide rings.

The Deposition Enhancing Group(s)

A deposition enhancing group is a group which undergoes a chemical change in use, and is attached to the polysaccharide agent group by means of a covalent stable bond.

- 5 This chemical change results in an increase of the affinity of the material for the substrate and is referred to further below.

- The chemical change which causes the increased substrate affinity is preferably caused by hydrolysis, perhydrolysis or bond-cleavage, optionally catalysed by an
10 enzyme or another catalyst. Hydrolysis of substituent ester-linked groups is typical.

- By ester linkage is meant that the hydrogen of an -OH group has been replaced by a substituent such as R'-CO-, R'SO₂- etc to form a carboxylic acid ester, sulphonic acid ester (as appropriate) etc together with the remnant oxygen attached to the saccharide
15 ring. In some cases, the group R' may for example contain a heteroatom, e.g. as an -NH- group attached to the carbonyl, sulphonyl etc group, so that the linkage as a whole could be regarded as a urethane etc linkage. However, the term ester linkage is still to be construed as encompassing these structures.

- 20 The average degree of substitution of these pendant groups which undergo the chemical change is preferably from 0.1 to 3 (e.g. from 0.3 to 3), more preferably from 0.1 to 1 (e.g. from 0.3 to 1)

The Silicone Chain(s)

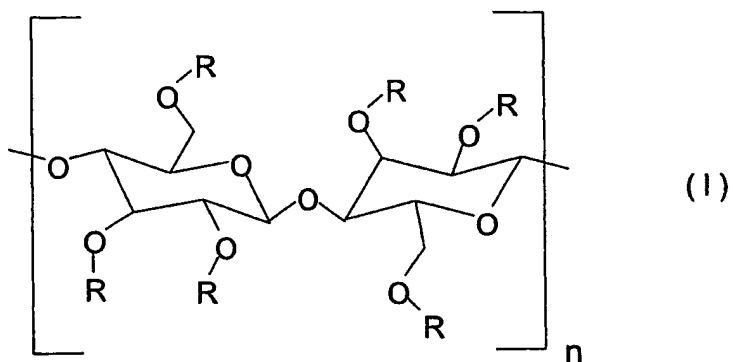
25

As used herein the term "silicone chain" means a polysiloxane or derivative thereof. In the section "Preferred Overall Structure" hereinbelow, various preferred silicone chains are recited and these are typically suitable, whether or not the substituted polysaccharide conforms to the preferred overall structure,

30

Preferred Overall Structures

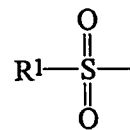
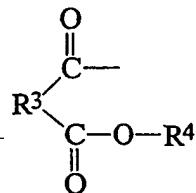
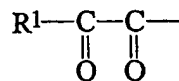
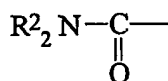
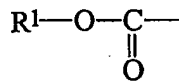
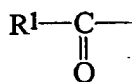
Preferred substituted polysaccharides of the invention are cellulosic polymers of formula (I):-



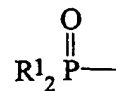
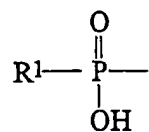
5

(optional β_{1-3} and/or other linkages and/or other groups being permitted in the above formula (I)) wherein at least one or more -OR groups of the polymer are substituted by or replaced by independently selected silicone chains and at least one or more R

10 groups are independently selected from groups of formulae:-



15



wherein each R¹ is independently selected from C₁₋₂₀ (preferably C₁₋₆) alkyl, C₂₋₂₀ (preferably C₂₋₆) alkenyl (e.g. vinyl) and C₅₋₇ aryl (e.g. phenyl) any of which is optionally substituted by one or more substituents independently selected from C₁₋₄ alkyl, C₁₋₁₂ (preferably C₁₋₄) alkoxy, hydroxyl, vinyl and phenyl groups;

5

each R² is independently selected from hydrogen and groups R¹ as hereinbefore defined;

R³ is a bond or is selected from C₁₋₄ alkylene, C₂₋₄ alkenylene and C₅₋₇ arylene (e.g. phenylene) groups, the carbon atoms in any of these being optionally substituted by one or more substituents independently selected from C₁₋₁₂ (preferably C₁₋₄) alkoxy, vinyl, hydroxyl, halo and amine groups;

10

each R⁴ is independently selected from hydrogen, counter cations such as alkali metal (preferably Na) or $\frac{1}{2}$ Ca or $\frac{1}{2}$ Mg, and groups R¹ as hereinbefore defined; and

15

groups R which together with the oxygen atom forming the linkage to the respective saccharide ring forms an ester or hemi-ester group of a tricarboxylic- or higher polycarboxylic- or other complex acid such as citric acid, an amino acid, a synthetic amino acid analogue or a protein;

20

any remaining R groups being selected from hydrogen and other substituents.

For the avoidance of doubt, as already mentioned, in formula (I), some of the R groups may optionally have one or more structures, for example as hereinbefore described. For example, one or more R groups may simply be hydrogen or an alkyl group.

25

Preferred groups which undergo the chemical change may for example be independently selected from one or more of acetate, propanoate, trifluoroacetate, 2-(2-hydroxy-1-oxopropoxy) propanoate, lactate, glycolate, pyruvate, crotonate, isovalerate, cinnamate, formate, salicylate, carbamate, methylcarbamate, benzoate, gluconate, methanesulphonate, toluene, sulphonate, groups and hemiester groups of fumaric, malonic, itaconic, oxalic, maleic, succinic, tartaric, aspartic, glutamic, and malic acids.

30

Particularly preferred such groups are the monoacetate, hemisuccinate, and 2-(2-hydroxy-1-oxopropoxy)propanoate. The term "monoacetate" is used herein to denote those acetates with the degree of substitution of 1 or less on a cellulose or other β -1,4 polysaccharide backbone.

5

Cellulose esters of hydroxyacids can be obtained using the acid anhydride in acetic acid solution at 20–30°C and in any case below 50°C. When the product has dissolved the liquid is poured into water (b.p. 316,160). Tri-esters can be converted to secondary products as with the triacetate. Glycollic and lactic ester are most common.

10

Cellulose glycollate may also be obtained from cellulose chloracetate (GB-A-320 842) by treating 100 parts with 32 parts of NaOH in alcohol added in small portions.

An alternative method of preparing cellulose esters consists in the partial displacement of the acid radical in a cellulose ester by treatment with another acid of higher ionisation constant (FR-A-702 116). The ester is heated at about 100°C with the acid which, preferably, should be a solvent for the ester. By this means cellulose acetate-oxalate, tartrate, maleate, pyruvate, salicylate and phenylglycollate have been obtained, and from cellulose tribenzoate a cellulose benzoate-pyruvate. A cellulose acetate-lactate or acetate-glycollate could be made in this way also. As an example cellulose acetate (10 g.) in dioxan (75 ml.) containing oxalic acid (10 g.) is heated at 100°C for 2 hours under reflux.

Multiple esters are prepared by variations of this process. A simple ester of cellulose, e.g. the acetate, is dissolved in a mixture of two (or three) organic acids, each of which has an ionisation constant greater than that of acetic acid (1.82×10^{-5}). With solid acids suitable solvents such as propionic acid, dioxan and ethylene dichloride are used. If a mixed cellulose ester is treated with an acid this should have an ionisation constant greater than that of either of the acids already in combination.

30

A cellulose acetate-lactate-pyruvate is prepared from cellulose acetate, 40 per cent. acetyl (100 g.), in a bath of 125 ml. pyruvic acid and 125 ml. of 85 per cent. lactic acid by heating at 100°C for 18 hours. The product is soluble in water and is precipitated and washed with ether-acetone. M.p. 230-250°C.

35

In the case of those materials having a cellulose backbone and pendant ester groups, without being bound by any particular theory or explanation, the inventors have conjectured that the mechanism of deposition is as follows.

- 5 Cellulose is substantially insoluble in water. Attachment of the ester groups to make a cellulose derivative causes disruption of the hydrogen bonding between rings of the cellulose chain or chains, thus increasing water solubility or dispersibility. In the treatment liquor, the ester groups are hydrolysed, causing the cellulose derivative to increase its affinity for the substrate, e.g. the fabric.

10

In the case when solubilising groups are attached to the polysaccharide, this is typically via covalent bonding and, may be pendant upon the backbone or incorporated therein. The type of solubilising group may alter according to where the group is positioned with respect to the backbone.

15

In this specification the "n" subscript used in the general formulae of the substituted polysaccharide is a generic reference to a polymer. Although "n" can also mean the actual (average) number of repeat units present in the polysaccharide, it is more meaningful to refer to "n" by the number average molecular weight.

20

The number average molecular weight (M_n) of the substituted polysaccharide part may typically be in the range of 1,000 to 200,000, for example 2,000 to 100,000, e.g. as measured using GPC with multiple angle laser scattering detection.

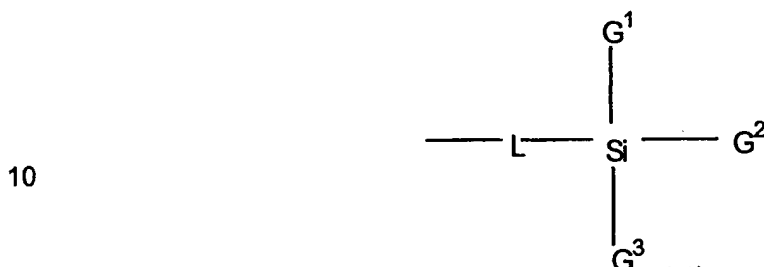
- 25 The silicone chains preferred for use to substitute or replace (dependent upon the synthetic route used to prepare the substituted polysaccharides of the invention) at least one -OR group in the compounds of formula (I) are representative of preferred silicone chains for use in substituted polysaccharides used in the invention as a whole, i.e. whether or not the overall structure conforms to formula (I).

30

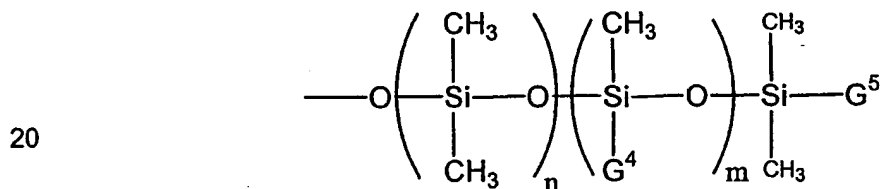
Preferably, the average degree of substitution for the silicone chains is from 0.001 to 0.5, preferably from 0.01 to 0.5, more preferably from 0.01 to 0.1, still more preferably from 0.01 to 0.05.

Even more preferably the average degree of substitution for the silicone chains is from 0.00001 to 0.1, more preferably from 0.001 to 0.04, even more preferably from 0.001 to 0.01.

5 Preferred silicone chains suitable for this use are those of formula:



15 wherein L is absent or is a linking group and one or two of substituents G^1 - G^3 is a methyl group, the remainder being selected from groups of formula



25 the $\text{--- Si(CH}_3)_2\text{O---}$ groups and the $\text{--- Si(CH}_3)_0(\text{G}^4)\text{---}$ groups being arranged in random or block fashion, but preferably random.

wherein n is from 5 to 1000, preferably from 10 to 200 and m is from 0 to 100, preferably from 0 to 20, for example from 1 to 20.

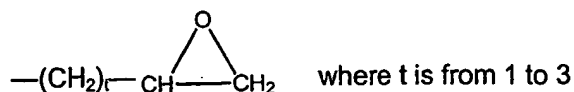
30 G^4 is selected from groups of formula:

$\text{---(CH}_2)_p\text{---CH}_3$, where p is from 1 to 18

$\text{---(CH}_2)_q\text{---NH---(CH}_2)_r\text{---NH}_2$ where q and r are independently from 1 to 3

$\text{---(CH}_2)_s\text{---NH}_2$, where s is from 1 to 3

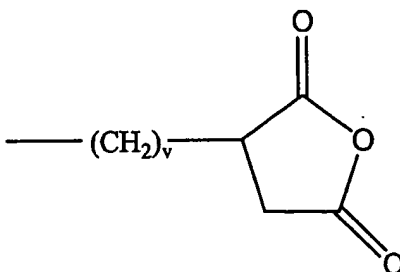
20



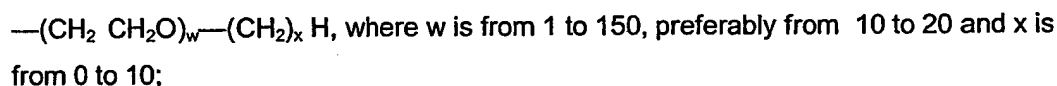
5



10



15 where v is from 1 to 10, and



20 and G⁵ is independently selected from hydrogen, groups defined above for G⁴, —OH, —CH₃ and —C(CH₃)₃.

Other Substituents

25 As well as the silicone chain(s) and the pendant group(s) which undergo a chemical change to enhance deposition, pendant groups of other types may optionally be present, i.e. groups which do not confer a benefit and which do not undergo a chemical change to enhance substrate affinity. Within that class of other groups is the sub-class of groups for enhancing the solubility of the material (e.g. groups which are, or contain

30 one or more free carboxylic acid/salt and/or sulphonic acid/salt and/or sulphate groups).

Examples of solubility enhancing substituents include carboxyl, sulphonyl, hydroxyl, (poly)ethyleneoxy- and/or (poly)propyleneoxy-containing groups, as well as amine

35 groups.

The other pendant groups preferably comprise from 0% to 65%, more preferably from 0% to 10% of the total number of pendant groups. The water-solubilising groups could comprise from 0% to 100% of those other groups but preferably from 0% to 20%, more preferably from 0% to 10%, still more preferably from 0% to 5% of the total number of other pendant groups.

Synthetic Routes

As described above, preferred substituted polysaccharides of the present invention are those of formula (I). Further, preferred silicone chains, whether for the compounds of formula (I) or any other substituted polysaccharides of the invention are preferably attached via a linking group "-L-". This linking group is the residue of the reactants used to form the substituted polysaccharide.

15

The substituted polysaccharides of the invention can be made thus:

- (a) a polysaccharide is first substituted with one or more deposition enhancing groups; and
- (b) one or more silicone groups are then attached.

20

If any other substituents are to be present, these may already be present in the commercially available polysaccharide, or attached before or after step (a) and/or (b).

Whilst steps (a) and (b) can be reversed, the reaction whereby step (a) is conducted first is preferred.

25

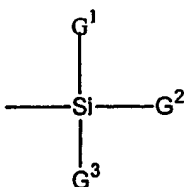
The deposition enhancing group(s) is/or are attached in step (a) according to the methodology described in WO-A-00/18861.

30

In step (b), one or more hydroxyl groups on the polysaccharide are reacted with a reactive group attached to the silicone chain, or the hydroxyl group(s) in question is/are converted to another group capable of reaction with a reactive group attached to the silicone chain. Listed below, are suitable mutually reactive groups. In the case of hydroxyl groups, these may be the original hydroxyl group of the polysaccharide.

35

However, either of a pair of these mutually reactive groups may be present on the polysaccharide and the other attached to the silicone chain, or *vice versa*, the reaction chemistry being chosen appropriately. In the following description, for convenience, "PSC" refers to the polysaccharide chain with or without deposition enhancing group(s) and/or other substituent(s) already attached. "SXC" refers to the group

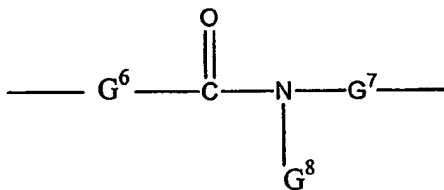


as hereinbefore defined.

Preferred linking groups —L— are selected from the following, wherein preferably, the left hand end of the group depicted is connected to the saccharide ring either direct or via the residual oxygen of one of the original saccharide —OH groups and the right hand end is connected to the moiety —Si(G¹G²G³). Thus, the configuration as written is PSC-L-SXC. However, the reverse configuration SXC-L-PSC is also within the ambit of this definition and this is also mentioned where appropriate.

Preferred linking groups -L- are selected from amide, ester, ether, urethane, triazine, carbonate, amine and ester-alkylene linkages.

A preferred amide linkage is:



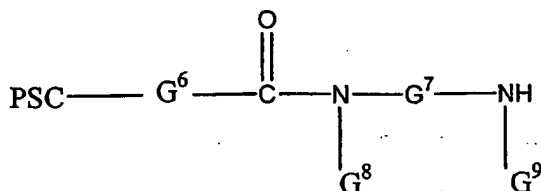
where G⁶ and G⁷ are each optionally present and are independently selected spacer groups, e.g. selected from C₁₋₁₄ alkylene groups, arylene, C₁₋₄ alkoxy, a residue of an oligo- or poly-ethylene oxide moiety, C₁₋₄ alkylamine or a polyamine groups and

G⁸ is hydrogen or C₁₋₄ alkyl.

This linkage can be formed by reacting

23

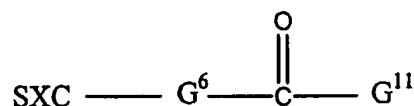
5



wherein G^7 and G^8 are as hereinbefore defined and G^9 is hydrogen or C_{1-4} alkyl;

with a compound of formula:

10

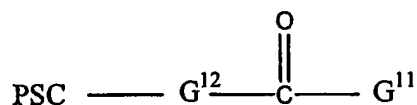


wherein G^{11} is hydroxy, a group with active ester functionality halo, or a leaving group suitable for nucleophilic displacement such as imidazole or an imidazole-containing group and wherein G^6 is hereinbefore defined above, or $-\text{CO}-\text{G}^{11}$ is replaced by a cyclic acid anhydride. Active ester synthesis is described in M. Bodanszky, "The Peptides", Vol. 1, Academic Press Inc., 1975, pp105 ff.

15

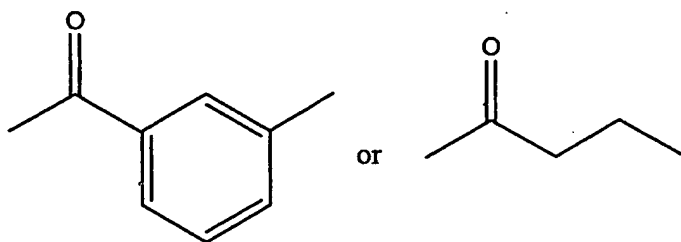
The reverse configuration linkage may be formed by reacting

20



wherein G^{12} is a ring-opened carboxylic acid anhydride, phenylene, or a group of formula

25

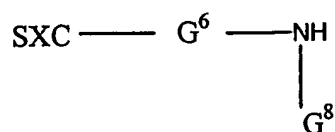


30

and G^{11} is as hereinbefore defined;

24

with the group of formula

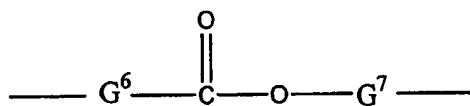


5

where G^6 and G^8 are as hereinbefore defined.

A preferred ester linkage has the formula

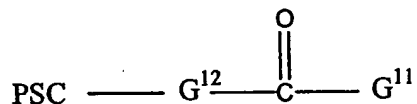
10



wherein G^6 and G^7 are as hereinbefore defined, G^6 optionally being absent.

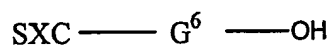
15

This may be formed by reacting



20

wherein G^{11} and G^{12} are as hereinbefore defined with

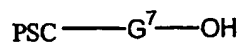


25

wherein G^6 is as hereinbefore defined.

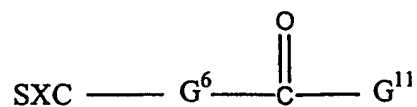
The reverse ester linkage formation may be formed by reacting

30



(i.e. the optionally modified polysaccharide with at least one residual ---OH group)

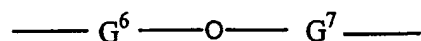
35 with



wherein G^6 and G^{11} are as hereinbefore defined, or $-\text{CO}-G^{11}$ may be replaced by a cyclic anhydride.

5

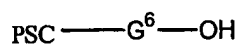
Preferred ether linkages have the formula



wherein G^6 and G^7 are as hereinbefore defined, optionally one being absent.

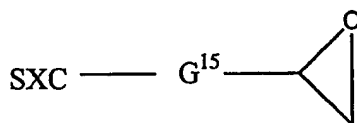
10

This linkage may be formed by reacting



15

with

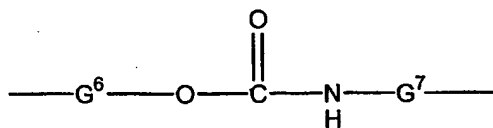


20

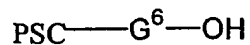
wherein G^{15} is C_{1-4} alkylene and G^6 is optionally absent and is as hereinbefore defined.

A preferred urethane linkage is

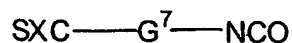
25



30 wherein G^6 and G^7 are as hereinbefore defined, G^6 optionally being absent (preferably absent in the configuration PSC-L-SXC)



35 with



wherein G^6 and G^7 are as hereinbefore defined, G^6 optionally being absent (preferably absent in the configuration PSC-L-SXC)

- 5 The reverse configuration is also possible but the simplest arrangement is PSC-L-SXC and wherein G^6 is absent. Also most common is when G^7 is alkylene.

The latter compound is made by reacting

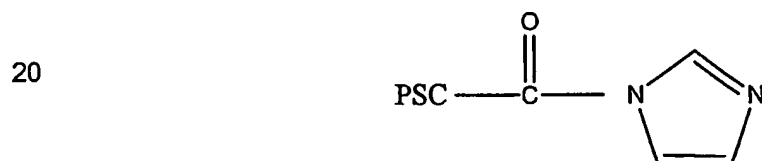


wherein G^7 is as hereinbefore defined;
with phosgene.

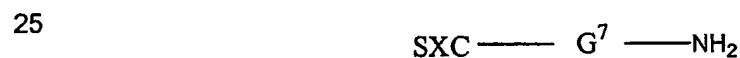
Another route is to react



wherein G^6 is as hereinbefore defined
with carbonyl dimidazole to form

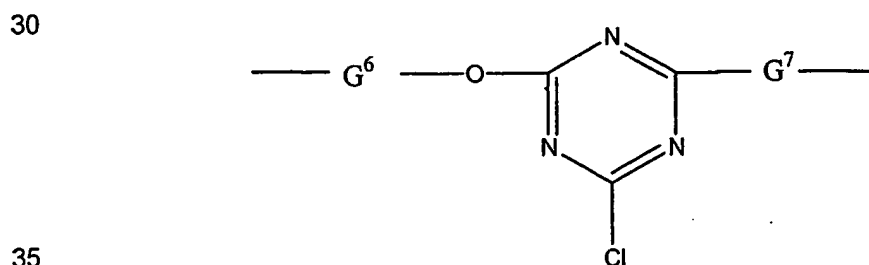


and react that product with



wherein G^7 is as hereinbefore defined.

Preferred triazine linkages have the formula



wherein G^6 and G^7 are as hereinbefore defined, G^6 optionally being absent.

These linkages may be formed by reacting

5

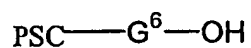


or

10



wherein G^7 is as hereinbefore defined with cyanuric chloride and then with

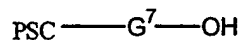


15

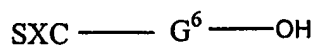
wherein G^6 is as hereinbefore defined but may be absent;

or (reverse -L-) by reacting

20

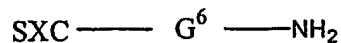


with cyanuric chloride (when G^7 is as hereinbefore defined) and then with



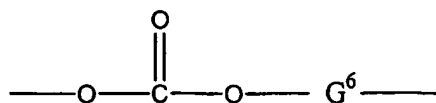
25

or



Preferred carbonate linkages have the formula

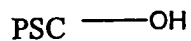
30



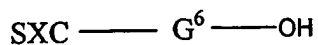
wherein G^6 is as hereinbefore defined.

35

This linkage may be formed by reacting



with

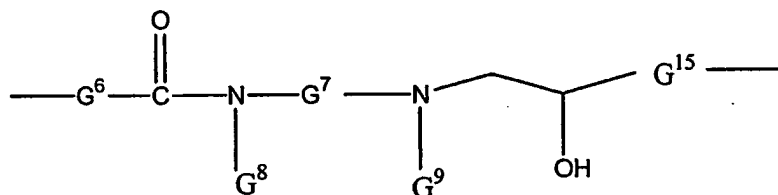


5

in the presence of carbonyl dimidazole or phosgene

Preferred amine linkages have the formula

10

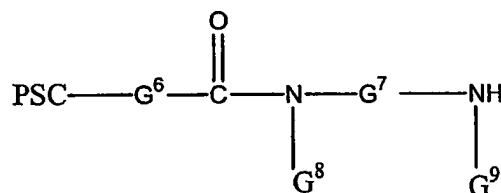


15

wherein G^6 , G^7 , G^8 , G^9 and G^{15} are as hereinbefore defined.

This linkage may be formed by reacting

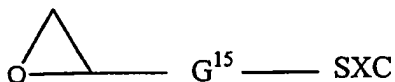
20



wherein G^6 - G^9 are hereinbefore defined;

25

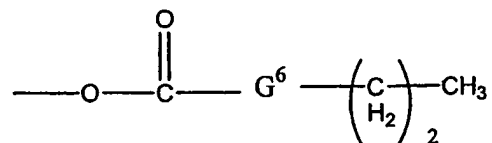
with



wherein G^{15} is as hereinbefore defined.

Preferred ester-alkylene linkages have the formula

30



35

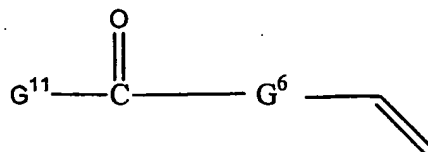
wherein G^7 is as hereinbefore defined.

These linkages may be prepared by reacting



5

with



10

and then reacting with a hydrogen-terminated silicone chain compound (i.e. $\text{G}^5 = \text{H}$) over a platinum catalyst.

Emulsions

15

The silicone and substituted polysaccharide can be provided in the form of an emulsion for use in laundry treatment compositions.

20

Preferably, an emulsion according to the invention comprises a silicone and a substituted polysaccharide comprising β_{1-4} linkages having covalently bonded on the polysaccharide moiety thereof, at least one deposition enhancing group which undergoes a chemical change in water at a use temperature to increase the affinity of the substituted polysaccharide to a substrate, the substituted polysaccharide further comprising one or more independently selected silicone chains.

25

The emulsion must contain another liquid component as well as the silicone, preferably a polar solvent, such as water. The emulsion has typically 30 to 99.9%, preferably 40 to 99% of the other liquid component (eg water). Low water emulsions may be for example 30 to 60% water, preferably 40 to 55% water. High water emulsions may be for example 60 to 99.9% water, preferably 80 to 99% water. Moderate water emulsions may be for example 55 to 80% water.

35

The emulsion may contain an emulsifying agent, preferably an emulsifying surfactant for the silicone and polysaccharide. The emulsifying agent is especially one or more surfactants, for example, selected from any class, sub class or specific surfactant(s)

disclosed herein in any context. The emulsifying agent most preferably comprises or consists of a non-ionic surfactant. Additionally or alternatively, one or more selected additional surfactants from anionic, cationic, zwitterionic and amphoteric surfactants may be incorporated in or used as the emulsifying agent.

5

Suitable non-ionic surfactants include the (poly)alkoxylated analogues of saturated or unsaturated fatty alcohols, for example, having from 8 to 22, preferably from 9 to 18, more preferably from 10 to 15 carbon atoms on average in the hydrocarbon chain thereof and preferably on average from 3 to 11, more preferably from 4 to 9
10 alkyleneoxy groups. Most preferably, the alkyleneoxy groups are independently selected from ethyleneoxy, propyleneoxy and butyleneoxy, especially ethyleneoxy and propyleneoxy, or solely ethyleneoxy groups and alkyl polyglucosides as disclosed in EP 0 495 176.

15

Preferably, the (poly)alkoxylated analogues of saturated or unsaturated fatty alcohols, have a hydrophilic-lipophilic balance (HLB) of between 8 to 18. The HLB of a polyethoxylated primary alcohol nonionic surfactant can be calculated by

20

$$\text{HLB} = \frac{\text{MW (EO)}}{\text{MW(TOT)} \times 5} \times 100$$

25 where

MW (EO) = the molecular weight of the hydrophilic part (based on the average number of EO groups)

30 MW(TOT) = the molecular weight of the whole surfactant (based on the average chain length of the hydrocarbon chain)

This is the classical HLB calculation according to Griffin (J. Soc. Cosmetic Chemists, 5 (1954) 249-256).

35

For analogous nonionics with a mix of ethyleneoxy (EO), propyleneoxy (PO) and/or butyleneoxy (BO) hydrophilic groups, the following formula can be used;

$$\text{HLB} = \frac{\text{MW(EO)} + 0.57 \text{ MW(PO)} + 0.4 \text{ MW (BO)}}{\text{MW (TOT)} \times 5}$$

Preferably, the alkyl polyglucosides may have the following formula;



in which R is a linear or branched, saturated or unsaturated aliphatic alkyl radical having 8 to 18 carbon atoms or mixtures thereof, and Z_n is a polyglycosyl radical with $n=1.0$ to 1.4 hexose or pentose units or mixtures. Preferred examples of

alkylpolyglucosides include Glucopon™.

Whether in a composition of a component (especially an emulsion) to be incorporated in a laundry treatment composition as a whole, the weight ratio of silicone to the substituted polysaccharide is preferably from 1:1 to 100:1, more preferably from 5:1 to 20:1. The weight ratio of substituted polysaccharide to emulsifying agent is from 1:2 to 100:1, preferably 2:1 to 10:1. Further, in any such composition (especially emulsion components) the weight ratio of silicone to emulsifying agent is from 100:1 to 2:1, preferably from 100:3 to 5:1, more preferably from 15:1 to 7:1.

Preferably, the total amount of silicone is from 50 to 95%, preferably from 60 to 90%, more preferably from 70 to 85% by weight of the substituted polysaccharide, silicone and any emulsifying agent.

Emulsion Processing

When in the form of an emulsion, the emulsion is prepared by mixing the silicone, substituted polysaccharide, other liquid component (eg water) and preferably, also an emulsifying agent, such as a surfactant, especially a non-ionic surfactant, e.g. in a high shear mixer.

Whether or not pre-emulsified, the silicone and the substituted polysaccharide may be incorporated by admixture with other components of a laundry treatment composition. Preferably, the emulsion is present at a level of from 0.0001 to 40%, more preferably from 0.001 to 30%, even more preferably from 0.1 to 20%, especially from 1 to 15% and for example from 5 to 10% by weight of the total composition.

Laundry Treatment Compositions

The silicone and the substituted polysaccharide are incorporated together into laundry compositions, as separate ingredients or a composition which is an ingredient to be incorporated in the laundry treatment composition, especially as an emulsion. For example, such a composition may optionally also comprise only a diluent (which may comprise solid and/or liquid) and/or also it may comprise an active ingredient. The substituted polysaccharide is typically included in said compositions at levels of from 0.001% to 10% by weight, preferably from 0.005% to 5%, most preferably from 0.01% to 3%.

If an emulsion, typical inclusion levels of the emulsion in the laundry treatment composition are from 0.0001 to 40%, more preferably from 0.001 to 30%, even more preferably from 0.1 to 20%, especially from 1 to 15% and for example from 5 to 10% by weight of the total composition.

The active ingredient in the compositions is preferably a surface active agent or a fabric conditioning agent. More than one active ingredient may be included. For some applications a mixture of active ingredients may be used.

The compositions of the invention may be in any physical form e.g. a solid such as a powder or granules, a tablet, a solid bar, a paste, gel or liquid, especially, an aqueous based liquid. In particular the compositions may be used in laundry compositions, especially in liquid, powder or tablet laundry composition.

The compositions of the present invention are preferably laundry compositions, especially main wash (fabric washing) compositions or rinse-added softening compositions. The main wash compositions may include a fabric softening agent and

rinse-added fabric softening compositions may include surface-active compounds, particularly non-ionic surface-active compounds, if appropriate.

5 The detergent compositions of the invention may contain a surface-active compound (surfactant) which may be chosen from soap and non-soap anionic, cationic, non-ionic, amphoteric and zwitterionic surface-active compounds and mixtures thereof. Many suitable surface-active compounds are available and are fully described in the literature, for example, in "Surface-Active Agents and Detergents", Volumes I and II, by Schwartz, Perry and Berch.

10

The preferred detergent-active compounds that can be used are soaps and synthetic non-soap anionic and non-ionic compounds.

15 The compositions of the invention may contain linear alkylbenzene sulphonate, particularly linear alkylbenzene sulphonates having an alkyl chain length of C_8 - C_{15} . It is preferred if the level of linear alkylbenzene sulphonate is from 0 wt% to 30 wt%, more preferably 1 wt% to 25 wt%, most preferably from 2 wt% to 15 wt%.

20 The compositions of the invention may contain other anionic surfactants in amounts additional to the percentages quoted above. Suitable anionic surfactants are well-known to those skilled in the art. Examples include primary and secondary alkyl sulphates, particularly C_8 - C_{15} primary alkyl sulphates; alkyl ether sulphates; olefin sulphonates; alkyl xylene sulphonates; dialkyl sulphosuccinates; and fatty acid ester sulphonates. Sodium salts are generally preferred.

25

The compositions of the invention may also contain non-ionic surfactant. Nonionic surfactants that may be used include the primary and secondary alcohol ethoxylates, especially the C_8 - C_{20} aliphatic alcohols ethoxylated with an average of from 1 to 20 moles of ethylene oxide per mole of alcohol, and more especially the C_{10} - C_{15} primary and secondary aliphatic alcohols ethoxylated with an average of from 1 to 10 moles of ethylene oxide per mole of alcohol. Non-ethoxylated nonionic surfactants include alkylpolyglycosides, glycerol monoethers, and polyhydroxyamides (glucamide).

35 It is preferred if the level of non-ionic surfactant is from 0 wt% to 30 wt%, preferably from 1 wt% to 25 wt%, most preferably from 2 wt% to 15 wt%.

Any conventional fabric conditioning agent may be used in the compositions of the present invention. The conditioning agents may be cationic or non-ionic. If the fabric conditioning compound is to be employed in a main wash detergent composition the compound will typically be non-ionic. For use in the rinse phase, typically they will be cationic. They may for example be used in amounts from 0.5% to 35%, preferably from 1% to 30% more preferably from 3% to 25% by weight of the composition.

Suitable cationic fabric softening compounds are substantially water-insoluble quaternary ammonium materials comprising a single alkyl or alkenyl long chain having an average chain length greater than or equal to C₂₀ or, more preferably, compounds comprising a polar head group and two alkyl or alkenyl chains having an average chain length greater than or equal to C₁₄. Preferably the fabric softening compounds have two long chain alkyl or alkenyl chains each having an average chain length greater than or equal to C₁₆. Most preferably at least 50% of the long chain alkyl or alkenyl groups have a chain length of C₁₈ or above. It is preferred if the long chain alkyl or alkenyl groups of the fabric softening compound are predominantly linear.

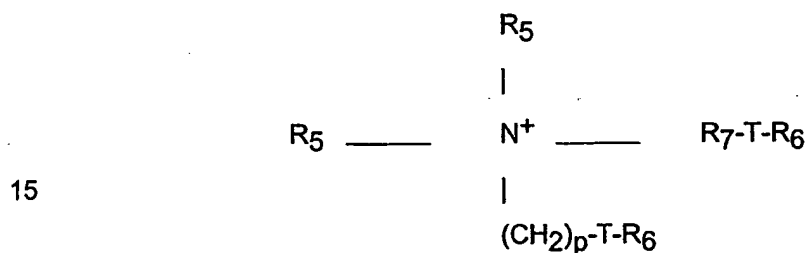
Quaternary ammonium compounds having two long-chain aliphatic groups, for example, distearyldimethyl ammonium chloride and di(hardened tallow alkyl) dimethyl ammonium chloride, are widely used in commercially available rinse conditioner compositions. Other examples of these cationic compounds are to be found in "Surfactants Science Series" volume 34 ed. Richmond 1990, volume 37 ed. Rubingh 1991 and volume 53 eds. Cross and Singer 1994, Marcel Dekker Inc. New York".

Any of the conventional types of such compounds may be used in the compositions of the present invention.

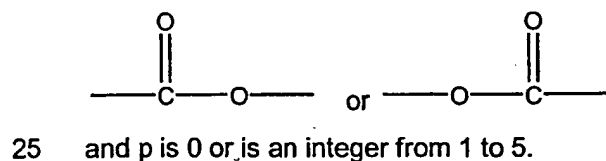
The fabric softening compounds are preferably compounds that provide excellent softening, and are characterised by a chain melting L _{β} to L _{α} transition temperature greater than 25°C, preferably greater than 35°C, most preferably greater than 45°C. This L _{β} to L _{α} transition can be measured by differential scanning calorimetry as defined in "Handbook of Lipid Bilayers", D Marsh, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990 (pages 137 and 337).

Substantially water-insoluble fabric softening compounds are defined as fabric softening compounds having a solubility of less than 1×10^{-3} wt % in demineralised water at 20°C. Preferably the fabric softening compounds have a solubility of less than 1×10^{-4} wt%, more preferably less than 1×10^{-8} to 1×10^{-6} wt%.

Especially preferred are cationic fabric softening compounds that are water-insoluble quaternary ammonium materials having two C₁₂₋₂₂ alkyl or alkenyl groups connected to the molecule via at least one ester link, preferably two ester links. An especially preferred ester-linked quaternary ammonium material can be represented by the formula:

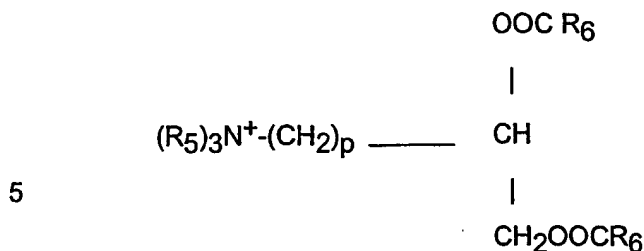


wherein each R₅ group is independently selected from C₁₋₄ alkyl or hydroxyalkyl groups or C₂₋₄ alkenyl groups; each R₆ group is independently selected from C₈₋₂₈ alkyl or alkenyl groups; and wherein R₇ is a linear or branched alkylene group of 1 to 5 carbon atoms, T is



Di(tallowoxyloxyethyl) dimethyl ammonium chloride and/or its hardened tallow analogue is an especially preferred compound of this formula.

A second preferred type of quaternary ammonium material can be represented by the formula:



wherein R_5 , p and R_6 are as defined above.

- 10 A third preferred type of quaternary ammonium material are those derived from triethanolamine (hereinafter referred to as 'TEA quats') as described in for example US 3915867 and represented by formula:



- 15 wherein T is H or $(\text{R}_8\text{-CO-})$ where R_8 group is independently selected from C_{8-28} alkyl or alkenyl groups and R_9 is C_{1-4} alkyl or hydroxyalkyl groups or C_{2-4} alkenyl groups. For example N-methyl-N,N,N-triethanolamine ditallowester or di-hardened-tallowester quaternary ammonium chloride or methosulphate. Examples of commercially available
- 20 TEA quats include Rewoquat WE18 and Rewoquat WE20, both partially unsaturated (ex. WITCO), Tetranyl AOT-1, fully saturated (ex. KAO) and Stepanex VP 85, fully saturated (ex. Stepan).

It is advantageous if the quaternary ammonium material is biologically biodegradable.

- 25 Preferred materials of this class such as 1,2-bis(hardened tallowoyloxy)-3-trimethylammonium propane chloride and their methods of preparation are, for example, described in US 4 137 180 (Lever Brothers Co). Preferably these materials comprise small amounts of the corresponding monoester as described in
- 30 US 4 137 180, for example, 1-hardened tallowoyloxy-2-hydroxy-3-trimethylammonium propane chloride.

Other useful cationic softening agents are alkyl pyridinium salts and substituted imidazoline species. Also useful are primary, secondary and tertiary amines and the condensation products of fatty acids with alkylpolyamines.

- 5 The compositions may alternatively or additionally contain water-soluble cationic fabric softeners, as described in GB 2 039 556B (Unilever).

The compositions may comprise a cationic fabric softening compound and an oil, for example as disclosed in EP-A-0829531.

10

The compositions may alternatively or additionally contain nonionic fabric softening agents such as lanolin and derivatives thereof.

Lecithins and other phospholipids are also suitable softening compounds.

15

In fabric softening compositions nonionic stabilising agent may be present. Suitable nonionic stabilising agents may be present such as linear C₈ to C₂₂ alcohols alkoxyated with 10 to 20 moles of alkylene oxide, C₁₀ to C₂₀ alcohols, or mixtures thereof. Other stabilising agents include the deflocculating polymers as described in
20 EP 0415698A2 and EP 0458599 B1.

25

Advantageously the nonionic stabilising agent is a linear C₈ to C₂₂ alcohol alkoxyated with 10 to 20 moles of alkylene oxide. Preferably, the level of nonionic stabiliser is within the range from 0.1 to 10% by weight, more preferably from 0.5 to 5% by weight, most preferably from 1 to 4% by weight. The mole ratio of the quaternary ammonium compound and/or other cationic softening agent to the nonionic stabilising agent is suitably within the range from 40:1 to about 1:1, preferably within the range from 18:1 to about 3:1.

30

The composition can also contain fatty acids, for example C₈ to C₂₄ alkyl or alkenyl monocarboxylic acids or polymers thereof. Preferably saturated fatty acids are used, in particular, hardened tallow C₁₆ to C₁₈ fatty acids. Preferably the fatty acid is non-saponified, more preferably the fatty acid is free, for example oleic acid, lauric acid or tallow fatty acid. The level of fatty acid material is preferably more than 0.1% by weight,

more preferably more than 0.2% by weight. Concentrated compositions may comprise from 0.5 to 20% by weight of fatty acid, more preferably 1% to 10% by weight. The weight ratio of quaternary ammonium material or other cationic softening agent to fatty acid material is preferably from 10:1 to 1:10.

5

It is also possible to include certain mono-alkyl cationic surfactants which can be used in main-wash compositions for fabrics. Cationic surfactants that may be used include quaternary ammonium salts of the general formula $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ wherein the R groups are long or short hydrocarbon chains, typically alkyl, hydroxyalkyl or ethoxylated alkyl groups, and X is a counter-ion (for example, compounds in which R_1 is a C_8-C_{22} alkyl group, preferably a C_8-C_{10} or $C_{12}-C_{14}$ alkyl group, R_2 is a methyl group, and R_3 and R_4 , which may be the same or different, are methyl or hydroxyethyl groups); and cationic esters (for example, choline esters).

15 The choice of surface-active compound (surfactant), and the amount present, will depend on the intended use of the detergent composition. In fabric washing compositions, different surfactant systems may be chosen, as is well known to the skilled formulator, for handwashing products and for products intended for use in different types of washing machine.

20

The total amount of surfactant present will also depend on the intended end use and may be as high as 60 wt%, for example, in a composition for washing fabrics by hand. In compositions for machine washing of fabrics, an amount of from 5 to 40 wt% is generally appropriate. Typically the compositions will comprise at least 2 wt% surfactant e.g. 2-60%, preferably 15-40% most preferably 25-35%.

25

Detergent compositions suitable for use in most automatic fabric washing machines generally contain anionic non-soap surfactant, or non-ionic surfactant, or combinations of the two in any suitable ratio, optionally together with soap.

30

The compositions of the invention, when used as main wash fabric washing compositions, will generally also contain one or more detergency builders. The total amount of detergency builder in the compositions will typically range from 5 to 80 wt%, preferably from 10 to 60 wt%.

35

Inorganic builders that may be present include sodium carbonate, if desired in combination with a crystallisation seed for calcium carbonate, as disclosed in GB 1 437 950 (Unilever); crystalline and amorphous aluminosilicates, for example, zeolites as disclosed in GB 1 473 201 (Henkel), amorphous aluminosilicates as disclosed in GB 1 473 202 (Henkel) and mixed crystalline/amorphous aluminosilicates as disclosed in GB 1 470 250 (Procter & Gamble); and layered silicates as disclosed in EP 164 514B (Hoechst). Inorganic phosphate builders, for example, sodium orthophosphate, pyrophosphate and tripolyphosphate are also suitable for use with this invention.

- 10 The compositions of the invention preferably contain an alkali metal, preferably sodium, aluminosilicate builder. Sodium aluminosilicates may generally be incorporated in amounts of from 10 to 70% by weight (anhydrous basis), preferably from 25 to 50 wt%.

The alkali metal aluminosilicate may be either crystalline or amorphous or mixtures thereof, having the general formula: $0.8-1.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.8-6 \text{ SiO}_2$

These materials contain some bound water and are required to have a calcium ion exchange capacity of at least 50 mg CaO/g. The preferred sodium aluminosilicates contain 1.5-3.5 SiO_2 units (in the formula above). Both the amorphous and the crystalline materials can be prepared readily by reaction between sodium silicate and sodium aluminate, as amply described in the literature. Suitable crystalline sodium aluminosilicate ion-exchange detergency builders are described, for example, in GB 1 429 143 (Procter & Gamble). The preferred sodium aluminosilicates of this type are the well-known commercially available zeolites A and X, and mixtures thereof.

25 The zeolite may be the commercially available zeolite 4A now widely used in laundry detergent powders. However, according to a preferred embodiment of the invention, the zeolite builder incorporated in the compositions of the invention is maximum aluminium zeolite P (zeolite MAP) as described and claimed in EP 384 070A (Unilever). Zeolite MAP is defined as an alkali metal aluminosilicate of the zeolite P type having a silicon to aluminium weight ratio not exceeding 1.33, preferably within the range of from 0.90 to 1.33, and more preferably within the range of from 0.90 to 1.20.

Especially preferred is zeolite MAP having a silicon to aluminium weight ratio not exceeding 1.07, more preferably about 1.00. The calcium binding capacity of zeolite MAP is generally at least 150 mg CaO per g of anhydrous material.

- 5 Organic builders that may be present include polycarboxylate polymers such as polyacrylates, acrylic/maleic copolymers, and acrylic phosphinates; monomeric polycarboxylates such as citrates, gluconates, oxydisuccinates, glycerol mono-, di and trisuccinates, carboxymethyloxy succinates, carboxymethyloxymalonates, dipicolinates, hydroxyethyliminodiacetates, alkyl- and alkenylmalonates and succinates; and
- 10 sulphonated fatty acid salts. This list is not intended to be exhaustive.

- Especially preferred organic builders are citrates, suitably used in amounts of from 5 to 30 wt%, preferably from 10 to 25 wt%; and acrylic polymers, more especially acrylic/maleic copolymers, suitably used in amounts of from 0.5 to 15 wt%, preferably
- 15 from 1 to 10 wt%.

Builders, both inorganic and organic, are preferably present in alkali metal salt, especially sodium salt, form.

- 20 Compositions according to the invention may also suitably contain a bleach system. Fabric washing compositions may desirably contain peroxy bleach compounds, for example, inorganic persalts or organic peroxyacids, capable of yielding hydrogen peroxide in aqueous solution.
- 25 Suitable peroxy bleach compounds include organic peroxides such as urea peroxide, and inorganic persalts such as the alkali metal perborates, percarbonates, perphosphates, persilicates and persulphates. Preferred inorganic persalts are sodium perborate monohydrate and tetrahydrate, and sodium percarbonate.
- 30 Especially preferred is sodium percarbonate having a protective coating against destabilisation by moisture. Sodium percarbonate having a protective coating comprising sodium metaborate and sodium silicate is disclosed in GB 2 123 044B (Kao).

- The peroxy bleach compound is suitably present in an amount of from 0.1 to 35 wt%,
- 35 preferably from 0.5 to 25 wt%. The peroxy bleach compound may be used in

conjunction with a bleach activator (bleach precursor) to improve bleaching action at low wash temperatures. The bleach precursor is suitably present in an amount of from 0.1 to 8 wt%, preferably from 0.5 to 5 wt%.

- 5 Preferred bleach precursors are peroxycarboxylic acid precursors, more especially peracetic acid precursors and peroxoanoic acid precursors. Especially preferred bleach precursors suitable for use in the present invention are N,N,N',N'-tetracetyl ethylenediamine (TAED) and sodium nonanoyloxybenzene sulphonate (SNOBS). The novel quaternary ammonium and phosphonium bleach precursors disclosed in US 4 751
10 015 and US 4 818 426 (Lever Brothers Company) and EP 402 971A (Unilever), and the cationic bleach precursors disclosed in EP 284 292A and EP 303 520A (Kao) are also of interest.

- The bleach system can be either supplemented with or replaced by a peroxyacid.
15 examples of such peracids can be found in US 4 686 063 and US 5 397 501 (Unilever). A preferred example is the imido peroxycarboxylic class of peracids described in EP A 325 288, EP A 349 940, DE 382 3172 and EP 325 289. A particularly preferred example is phthalimido peroxy caproic acid (PAP). Such peracids are suitably present at 0.1 - 12%, preferably 0.5 - 10%.

- 20 A bleach stabiliser (transition metal sequestrant) may also be present. Suitable bleach stabilisers include ethylenediamine tetra-acetate (EDTA), the polyphosphonates such as Dequest (Trade Mark) and non-phosphate stabilisers such as EDDS (ethylene diamine di-succinic acid). These bleach stabilisers are also useful for stain removal especially in
25 products containing low levels of bleaching species or no bleaching species.

- An especially preferred bleach system comprises a peroxy bleach compound (preferably sodium percarbonate optionally together with a bleach activator), and a transition metal bleach catalyst as described and claimed in EP 458 397A, EP 458 398A and EP 509
30 787A (Unilever).

- The compositions according to the invention may also contain one or more enzyme(s). Suitable enzymes include the proteases, amylases, cellulases, oxidases, peroxidases and lipases usable for incorporation in detergent compositions. Preferred proteolytic
35 enzymes (proteases) are, catalytically active protein materials which degrade or alter

protein types of stains when present as in fabric stains in a hydrolysis reaction. They may be of any suitable origin, such as vegetable, animal, bacterial or yeast origin.

Proteolytic enzymes or proteases of various qualities and origins and having activity in various pH ranges of from 4-12 are available and can be used in the instant invention. Examples of suitable proteolytic enzymes are the subtilisins which are obtained from particular strains of B. Subtilis B. licheniformis, such as the commercially available subtilisins Maxatase (Trade Mark), as supplied by Genencor International N.V., Delft, Holland, and Alcalase (Trade Mark), as supplied by Novozymes Industri A/S, Copenhagen, Denmark.

Particularly suitable is a protease obtained from a strain of Bacillus having maximum activity throughout the pH range of 8-12, being commercially available, e.g. from Novozymes Industri A/S under the registered trade-names Esperase (Trade Mark) and Savinase (Trade-Mark). The preparation of these and analogous enzymes is described in GB 1 243 785. Other commercial proteases are Kazusase (Trade Mark obtainable from Showa-Denko of Japan), Optimase (Trade Mark from Miles Kali-Chemie, Hannover, West Germany), and Superase (Trade Mark obtainable from Pfizer of U.S.A.).

Detergency enzymes are commonly employed in granular form in amounts of from about 0.1 to about 3.0 wt%. However, any suitable physical form of enzyme may be used.

The compositions of the invention may contain alkali metal, preferably sodium carbonate, in order to increase detergency and ease processing. Sodium carbonate may suitably be present in amounts ranging from 1 to 60 wt%, preferably from 2 to 40 wt%. However, compositions containing little or no sodium carbonate are also within the scope of the invention.

Powder flow may be improved by the incorporation of a small amount of a powder structurant, for example, a fatty acid (or fatty acid soap), a sugar, an acrylate or acrylate/maleate copolymer, or sodium silicate. One preferred powder structurant is fatty acid soap, suitably present in an amount of from 1 to 5 wt%.

Other materials that may be present in detergent compositions of the invention include sodium silicate; antiredeposition agents such as cellulosic polymers; soil release

polymers; inorganic salts such as sodium sulphate; or lather boosters as appropriate; proteolytic and lipolytic enzymes; dyes; coloured speckles; fluorescers and decoupling polymers. This list is not intended to be exhaustive. However, many of these ingredients will be better delivered as benefit agent groups in materials according to the first aspect of the invention.

The detergent composition when diluted in the wash liquor (during a typical wash cycle) will typically give a pH of the wash liquor from 7 to 10.5 for a main wash detergent.

Particulate detergent compositions are suitably prepared by spray-drying a slurry of compatible heat-insensitive ingredients, and then spraying on or post-dosing those ingredients unsuitable for processing via the slurry. The skilled detergent formulator will have no difficulty in deciding which ingredients should be included in the slurry and which should not.

Particulate detergent compositions of the invention preferably have a bulk density of at least 400 g/l, more preferably at least 500 g/l. Especially preferred compositions have bulk densities of at least 650 g/litre, more preferably at least 700 g/litre.

Such powders may be prepared either by post-tower densification of spray-dried powder, or by wholly non-tower methods such as dry mixing and granulation; in both cases a high-speed mixer/granulator may advantageously be used. Processes using high-speed mixer/granulators are disclosed, for example, in EP 340 013A, EP 367 339A, EP 390 251A and EP 420 317A (Unilever).

Liquid detergent compositions can be prepared by admixing the essential and optional ingredients thereof in any desired order to provide compositions containing components in the requisite concentrations. Liquid compositions according to the present invention can also be in compact form which means it will contain a lower level of water compared to a conventional liquid detergent.

Product Forms

Product forms include powders, liquids, gels, tablets, any of which are optionally incorporated in a water-soluble or water dispersible sachet. The means for manufacturing any of the product forms are well known in the art. If the silicone and the substituted polysaccharide are to be incorporated in a powder (optionally the powder to be tableted), and whether or not pre-emulsified, they are optionally included in a separate granular component, e.g. also containing a water soluble organic or inorganic material, or in encapsulated form.

Substrate

The substrate may be any substrate onto which it is desirable to deposit silicones and which is subjected to treatment such as a washing or rinsing process.

In particular, the substrate may be a textile fabric. It has been found that particular good results are achieved when using a natural fabric substrate such as cotton, or fabric blends containing cotton.

Treatment

The treatment of the substrate with the material of the invention can be made by any suitable method such as washing, soaking or rinsing of the substrate.

Typically the treatment will involve a washing or rinsing method such as treatment in the main wash or rinse cycle of a washing machine and involves contacting the substrate with an aqueous medium comprising the material of the invention.

The present invention will now be explained in more detail by reference to the following non-limiting examples:-

In the following examples where percentages are mentioned, this is to be understood as percentage by weight. In the following tables where the values do not add up to 100 these are to be understood as parts by weight.

Example A – Sample synthesis of an ester linked cellulose monoacetate (CMA) with grafted silicone

Monocarboxydecyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS) source (Mwt 5,000: 1.5g, 0.23 mmols) was dispersed in dimethylacetamide (10cm³) by vigorous stirring under nitrogen. Carbonyldiimidazole (37 mg, 0.23 mmols) was then added and the dispersion heated with stirring to 70°C under nitrogen for two hours. A solution of cellulose monoacetate (DS 0.58; 1 g, 5.3 mmol equivalents based on primary hydroxyl groups) in dimethylacetamide (10 cm³) was then added and stirring and heating was continued for a further 20 hours. Following this time the mixture was filtered and the filtrate added to vigorously stirring acetone to give a white precipitate. This precipitate was filtered off, washed with acetone and dried under vacuum to give a white polymer (1.01g). From the ¹H NMR of the polymer (after hydrolysis of 20% DCI in D₂O for two hours at 80°C) and normalising the integration of the anomeric protons to unity and the acetate group to 0.58 the Si-CH₃ group (at 0.0 ppm) integration gives an overall degree of substitution (DS) of siloxane groups of 0.0015 (hereinafter referred to as "Polymer A").

Example 1

Model washes were done in 200ml, pots were prepared and treated as follows:-

- | | | |
|---------|---|--|
| Per pot | - | 0.1 litre of wash liquor |
| 25 | - | enough composition to give 3.0 mg silicone per gram of cotton |
| | - | 1 piece of mercerised cotton 20 x 20 cm |
| | - | wash at 40°C for 30 mins, bottleshaker at shake speed of ~ 100 shakes per minute |
| | - | rinse, 2 x 200ml tap water (nominal hardness 24°FH). |
| 30 | | Fabric dried o/n on a flat surface of ambient temperature |

The wash liquor for example 1 and the control were as follows:

Ingredient	Quantity g/L in H ₂ O	
	Example 1	Control
Wash Liquor		
NaCl	0.6	0.6
Sodium Tripolyphosphate	0.66	0.66
Na ₂ CO ₃	0.75	0.75
Na alkyl benzene sulphonate	0.6	0.6
Nonionic*	0.19	0.19
Pre formed Emulsion (2% in H₂O)		
Tween 20	0.009	0.009
PDMS	0.18	0.18
Polymer A	0.018 (post dosed)	-

* Average C₁₀ fatty alcohol ethoxylated with an average of 6 ethylene oxide units.

- 5 Fabrics were then analysed for silicone depositing according to the following protocol:
- Solvent extraction of silicones from fabric. Use 10 ml THF/g of cotton
 - extract at room temperature for 24 hrs with constant agitation.
 - analyse THF for silicone levels via gel permeation chromatography (GPC), using
- 10 evaporative light scattering detector.

The deposition analysis gave the following results

Results Target dose = 3 mg/g

15

	mg/g	% deposit
Control	0.5	16.6
Example 1	1.5	50

Example 2

This example shows that the deposition is even further enhanced if the emulsion is prepared with a co-surfactant and Polymer A introduced at the beginning of the emulsification step.

Model washes were done in 200ml, pots were prepared and treated as follows:-

- Per pot - 0.1 litre of wash liquor
- 10 - enough composition to give 2.0 mg silicone per gram of cotton
- 2 piece of mercerised cotton 20 x 20 cm
- wash at 40°C for 30 mins, bottleshaker at shake speed of ~ 100 shakes per minute
- rinse, 2 x 200ml tap water (nominal hardness 24°FH).
- 15 - fabric dried o/n on a flat surface of ambient temperature

The wash liquor for example 2 and the control were as follows:

Ingredient	Quantity g/L in H ₂ O	
	Example 2	Control
Wash Liquor	As in Example 1	As in Example 1
Pre formed Emulsion (2% in H ₂ O)		
Amino Silicone (Q2-2880)	0.24	0.24
Polymer A	0.024	-
A7	0.0072	0.0072

20 Analysed as per Example 1.

Results Target dose = 2 mg/g

	mg/g	% deposit
Control	0.07	3.4
Example 2	1.66	83

Example 3

This example shows that deposition is even further enhanced if the product is delivered
 5 by means of a detergent powder.

Model washes were done in 200ml, pots were prepared and treated as follows:-

- Per pot - 0.1 litre of wash liquor
 10 - enough composition to give 16.7 mg silicone per gram of cotton
 - 1 piece of mercerised cotton 20 x 20 cm
 wash at 40°C for 30 mins, bottleshaker at shake speed of ~ 100
 shakes per minute
 rinse, 2 x 200ml tap water (nominal hardness 24°FH).
 15 - fabric dried o/n on a flat surface of ambient temperature

The wash liquor for example 3 and the control were as follows:

Emulsions were prepared as follows:

20

Ingredient	Quantity g/L in H ₂ O	
Pre formed Emulsion (2% in H₂O)	Example 3	Control
Amino Silicone (Q2-2880)	1	1
Polymer A	0.1	-
A7	0.03	0.03

Example 3 and the control were evaluated as per Example 1 with the exception that a
 detergent powder of the following composition was used.

TYPE	INGREDIENTS	wt%
ACTIVES	Anionic (LAS)	23.00
	Nonionic 7EO	
	Cationic (Praepagen HY)	0.80
BUILDERS	STPP	14.50
METAL CHELATING AGENT	DEQUEST 2047	
POLYMERS	Narlex LD30	
SOIL RELEASE POLYMER	Gerol	
ANTIREDEP	SCMC	0.37
ANTI-FOAM	Silicone incorrpating granule	
MINORS		0.24
FLUORESCER		0.07
		0.12
BLEACH	Perborate Tetrahydrated	
	Perborate monohydrated	
	TEAD	
ENZYME	Lipolase 100T	0.19
	Amylase 60T	0.28
	Savinase 12T	0.47
COLORANT	C174160	0.02
	Blue dispersor	
INORGANIC SALTS	Citric Acid	
	Speckles (STPP)	
	Sodium Carbonate	17.50
	Sodium Bicarbonate	
	Sodium Sulphate	28.52
	Sodium Clorite	
	Sodium Silicate	7.00

The resultant mixture was dosed at 5.1g/l in water in the apparatus of Example 1.

Further, 0.3g of spray dried emulsion of Example 3 was post-dosed to 0.21g a
5 detergent powder of the following composition:

In the following results of the evaluated deposition of silicone, "Example 3A" refers to the detergent powder/spray dried emulsion referred to above.

10 Results Target dose 16.6 mg/g silicone per gram of cotton

	mg/g	%
Control	0.65	3.5
Example 3	6.36	38.3
Example 3A	10.46	63

Formulation Examples 4 - 8

Raw material specification:

Component	Specification
LAS	Alkyl Benzene Sulphonic-acid, Marlon AS3, ex Huls
LES	Linear ether sulfate
A7	Synperonic A7 (C13-15 EO7)
TAED	Tetraacetate ethylene diamine
Tween 20	Polyoxyethylenesorbitan (POE) 20 sorbitan monolaurate (Polyethylene glycol sorbitan monolaurate)
EDTMP	Ethylene diaminetetramethylene phosphonate
CMC	Carboxymethyl cellulose
Nabion 15	Carbonate/disilicate co-granule
PVP	Dye transfer inhibitor
EDHP	Sequestering agent
Na-PAS	Primary Alkyl Benzene Sulphonic-acid, neutralised with NaOH
Dobanol 25-7	C ₁₂₋₁₅ ethoxylated alcohol, 7EO, ex shell
Zeolite	Wassalith P, ex Degussa
STPP	Sodium Tri Polyphosphate, Thermphos NW, ex Hoechst
Dequest 2066	Metal chelating agent, ex Monsanto
Lipolase	Type 100L, ex Novo
Savinase 16L	Protease, ex Novo
Sokalan CP5	Acrylic/Maleic Builder Polymer, ex BASF
Defloculating Polymer	Polymer A-11 disclosed in EP-A-346 995
SCMC	Sodium Carboxymethyl Cellulose
Minors	Antiredeposition polymers, transition-metal scavengers/bleach stabilisers, fluorescers, dye-transfer-inhibition polymers, enzymes
Polymer A	Material Specified in Example A.

Example 4 - Tablet Formulation

	Phosphate (%)	Acetate (%)
Anionic Surfactant (LAS)	7.5	8.5
Nonionic Surfactant (7EO)	3.5	4
Soap	0.6	0.6
Zeolite MAP	15.5	19
Na-acetate	2.5	25
Sodium tripolyphosphate (High Phase A)	32	
Na-disilicate	2.5	2.5
Phosphonates	0.6	1
Sodium carbonate	2.8	3
TAED	3	4
Sodium percarbonate	11	14
Enzymes	1	1
Minors (eg Fluorescer, Antifoam adjuncts, moisture)	6.5	6.5
Granule*	11	11
	100	100.1

- 5 * A granule of emulsion of CMA-grafted silicone (Polymer A), silicone and nonionic surfactant (2% total in H₂O) granulated with carrier.

Example 5 - Standard Powder Formulation

Ingredient	Level (%)
Na-LAS	8.75
NI 7EO	6.83
Soap	1.44
Zeolite	19.78
Copolymer CP5	0.76
Na silicate	0.73
Na carbonate	11.81
Na sulfate	7.06
CMC	0.29
Moisture&Salts	5.0
TAED 83%	2.50
Na percarbonate	12.25
Fluoresecer	0.8
EDTMP	0.65
EHDP	0.45
Carbonate/Disilicate	3.35
Citric acid	2.55
Enzyme	0.5
Minors	2.50
Granule as example 4	12.00

Example 6 - Concentrate Powder formulation

Ingredient	Level (%)
LAS acid	8.30
Sodium hydroxide	0.50
NI 7EO	7.0
Zeolite	19.90
Na carbonate	8.90
CMC	0.35
Moisture & Salts	4.0
TAED 83%	5.0
Na percarbonate	20.00
Fluorescer	1.30
Nabion 15	5.50
EDTMP	0.90
EHDP	0.50
Carbonate	2.50
Sodium citrate	2.00
Enzyme	0.90
Minors	0.45
Granule as example 4	12.0

Example 7 - Concentrate Liquid Formulation

Ingredient	Level (%)	Level (%)
Nonionic 7 EO	21.00	8.00
LES		8.00
LAS		8.00
Fatty acid	12.87	8.00
Citric Acid	1.00	
Antiredeposition polymer	0.41	0.41
Sodium Hydroxide – 50%		3.10
Potassium hydroxide	3.88	
Preservative	0.01	0.01
Propylene Glycol	9.00	4.00
NaCl		1.00
Boric Acid	1.00	1.00
Fluoroscer	0.05	0.05
Base liquid	49.22	41.57
Water & salts	37.44	45.09
	<u>86.66</u>	<u>86.66</u>
PVP (30%)	0.30	0.30
Silicone antifoam		
Enzyme	0.50	0.50
EHDP	1.00	1.00
Minors(average)	0.54	0.54
Granule as example 4	11.00	11.00
Total	100.0	100.0

Example 8 - Dilute liquid formulation

	Example A	Example B
Ingredient	Inclusion level (%)	Inclusion level (%)
Nonionic 7 EO	11.36	4.50
LES		4.50
LAS		4.50
Fatty acid	6.69	4.50
Citric Acid	1.50	
Antiredeposition polymer	0.23	0.25
Sodium Hydroxide – 50%		1.91
Potassium hydroxide	3.06	
Preservative	0.02	0.02
Propylene Glycol	6.00	4.00
NaCl		1.50
Boric Acid	1.00	1.00
Fluorescer	0.02	0.02
base liquid	29.88	26.70
Water & salts	57.87	61.05
	<u>87.75</u>	<u>87.75</u>
PVP (30%)	0.05	0.05
Silicone antifoam		
Enzyme	0.30	0.30
EHDP	0.50	0.50
Minors	0.40	0.40
Granule as example 4	11.00	11.00
Total	100.00	100.00

Example 9 – Soluble Sachet Formulation

A soluble sachet containing the following detergent powder was prepared. The sachet was made in the form of a rectangular package of water-soluble film produced by thermoforming a recess followed by filling and water-sealing the top with a second film. A first sheet of polyvinyl alcohol film (85 micrometer thickness) was used to form the recess.

A detergent powder was made of the following composition by pregranulating the base powder ingredients, followed by post-dosing the rest of the ingredients

Ingredient	Level (%)
Na-LAS	8.75
NI 7EO	6.83
Soap	1.44
Zeolite	19.78
Copolymer CP5	0.76
Na silicate	0.73
Na carbonate	11.81
Na sulfate	7.06
CMC	0.29
Moisture & Salts	5.0
TAED 83%	2.50
Na percarbonate	12.25
Fluorescer	0.8
EDTMP	0.65
EHDP	0.45
Carbonate/Disilicate	3.35
Citric acid	2.55
Enzyme	0.5
Minors	2.50
Granule as example 4	12.0

This detergent powder was dosed in the recess of the soluble sachet. After the powder was added, a second sheet of polyvinylalcohol (45 micron thickness) was added on top of the compartment and sealed to the first sheet along a continuous region to form a closed water soluble sachet containing the detergent powder.

5

Example 10 – Soluble Sachet formulation

Raw Material	%
Nonionic	24.00
Pigment Premix/dye	0.020
Monopropylene glycol	4.95
Glycerol	19.5
Monoethanolamine	6.9
Fatty Acid (oleic)	11.90
Softened water	2.28
LAS Acid	18.10
Minors	1.45
Enzymes	0.9
Granule as example 4	10.00
Total	100

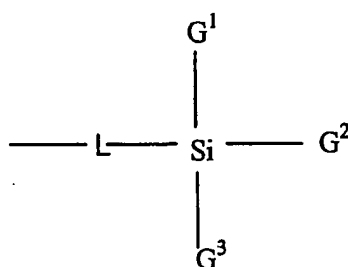
The sachet was prepared in accordance with the method of Example 9.

10

CLAIMS:

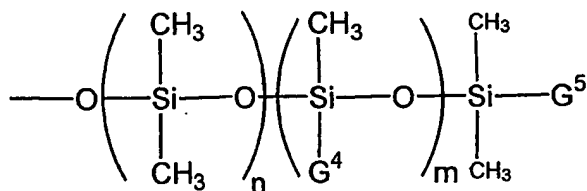
1. A composition comprising a silicone and a substituted polysaccharide comprising
5 $\beta_{1,4}$ linkages having covalently bonded on the polysaccharide moiety thereof, at
least one deposition enhancing group which undergoes a chemical change in
water at a use temperature to increase the affinity of the substituted
polysaccharide to a substrate, the substituted polysaccharide further comprising
one or more independently selected silicone chains.
10
2. A composition as claimed in claim 1 where the silicone and the substituted
polysaccharide are in the form of an emulsion.
3. An emulsion as claimed in claim 2 further comprising an emulsifying agent.
15
4. An emulsion as claimed in claim 3 wherein the emulsifying agent comprises a
non-ionic surfactant.
5. An emulsion as claimed in any of claims 2 to 4 wherein the total amount of
20 silicone is from 50 to 95%, preferably from 60 to 90%, more preferably from 70 to
85% by weight of the substituted polysaccharide, silicone and any emulsifying
agent.
6. An emulsion as claimed in any of claims 2 to 5 wherein the emulsion is 30 to
25 99.9%, preferably 40 to 99% of another liquid component, preferably a polar
solvent, most preferably water.
7. A composition as claimed in any of claims 3 to 6 wherein the weight ratio of
silicone to emulsifying agent is from 100:1 to 2:1, preferably from 100:3 to 5:1,
30 more preferably from 15:1 to 7:1.
8. A composition as claimed in any of the preceding claims wherein the weight ratio
of silicone to the substituted polysaccharide is from 1:1 to 100:1, preferably from
5:1 to 20:1.
35

9. A composition as claimed in any of the preceding claims wherein the substituted polysaccharide comprises only β_{1-4} linkages.
10. A composition as claimed in any of claims 1 to 8 wherein the substituted polysaccharide comprises additional linkages.
11. A composition as claimed in claim 10 wherein the substituted polysaccharide comprises β_{1-4} and β_{1-3} linkages.
12. A composition as claimed in claim 11 wherein the weight ratio of β_{1-3} to β_{1-4} linkages is from 1:100 to 1:2.
13. A composition as claimed in any preceding claim wherein the silicone is selected from polydialkyl siloxanes, amine derivatives thereof, and mixtures thereof.
14. A composition as claimed in any preceding claim, wherein the average degree of substitution of the silicone chain(s) on the substituted polysaccharide is from 0.001 to 0.5, preferably 0.01 to 0.5, more preferably from 0.01 to 0.1, even more preferably from 0.01 to 0.05.
15. A composition as claimed in any preceding claim, wherein the silicone chain(s) in the substituted polysaccharide is or are independently selected from those of formula:



wherein L is absent or is a linking group and one or two of substituents G^1 - G^3 is a methyl group, the remainder being selected from groups of formula

5



the $\text{---Si(CH}_3)_2\text{O---}$ groups and the $\text{---Si(CH}_3\text{O)(G}^4\text{)---}$ groups being arranged in random or block fashion, but preferably random.

10

wherein n is from 5 to 1000, preferably from 10 to 200 and m is from 0 to 100, preferably from 0 to 20, for example from 1 to 20.

G^4 is selected from groups of formula:

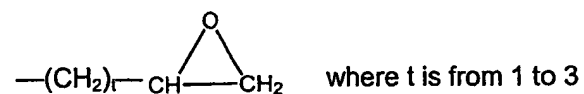
15

$\text{---(CH}_2)_p\text{---CH}_3$, where p is from 1 to 18

$\text{---(CH}_2)_q\text{---NH---(CH}_2)_r\text{---NH}_2$ where q and r are independently from 1 to 3

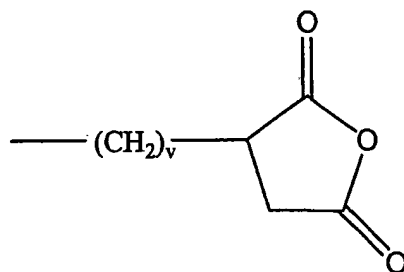
$\text{---(CH}_2)_s\text{---NH}_2$, where s is from 1 to 3

20



25 $\text{---(CH}_2)_u\text{---COOH}$, where u is from 1 to 10,

30



where v is from 1 to 10, and

35

$-(CH_2 CH_2O)_w-(CH_2)_x H$, where w is from 1 to 150, preferably from 10 to 20 and x is from 0 to 10;

and G^5 is independently selected from hydrogen, groups defined above for G^4 , $-OH$,
 5 $-CH_3$ and $-C(CH_3)_3$.

16. A composition as claimed in claim 15, where L is selected from amide linkages, ester linkages, ether linkages, urethane linkages, triazine linkages, carbonate linkages, amine linkages and ester-alkylene linkages.

10

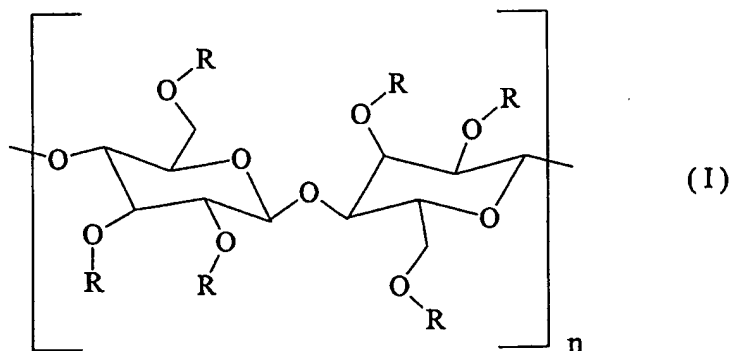
17. A composition as claimed in any preceding claim, wherein the chemical change of the relevant group in the substituted polysaccharide is hydrolysis, perhydrolysis or bond-cleavage, optionally catalysed by an enzyme or another catalyst.

15

18. A composition as claimed in any preceding claim, wherein the group(s) in the substituted polysaccharide which undergo the chemical change comprise one or more groups attached via an ester linkage to the polysaccharide.

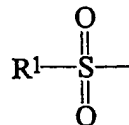
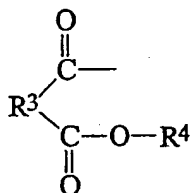
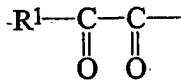
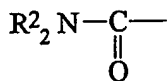
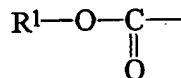
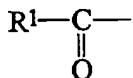
20

19. A composition as claimed in any preceding claim, wherein the substituted polysaccharide has the general formula (I):-

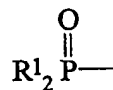
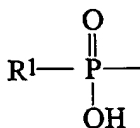


(optional β_{1-3} and/or other linkages and/or other groups being permitted in the formula (I)) wherein at least one or more -OR groups of the polymer are independently substituted or replaced by silicone chains and at least one or more R groups are independently selected from groups of formulae:-

5



10



wherein each R^1 is independently selected from C_{1-20} (preferably C_{1-6}) alkyl, C_{2-20} (preferably C_{2-6}) alkenyl (e.g. vinyl) and C_{5-7} aryl (e.g. phenyl) any of which is optionally substituted by one or more substituents independently selected from C_{1-4} alkyl, C_{1-12} (preferably C_{1-4}) alkoxy, hydroxyl, vinyl and phenyl groups;

each R^2 is independently selected from hydrogen and groups R^1 as hereinbefore defined;

20

R^3 is a bond or is selected from C_{1-4} alkylene, C_{2-4} alkenylene and C_{5-7} arylene (e.g. phenylene) groups, the carbon atoms in any of these being optionally substituted by one or more substituents independently selected from C_{1-12} (preferably C_{1-4}) alkoxy, vinyl, hydroxyl, halo and amine groups;

25

each R⁴ is independently selected from hydrogen, counter cations such as alkali metal (preferably Na) or $\frac{1}{2}$ Ca or $\frac{1}{2}$ Mg, and groups R¹ as hereinbefore defined; and

- 5 groups R which together with the oxygen atom forming the linkage to the respective saccharide ring forms an ester or hemi-ester group of a tricarboxylic- or higher polycarboxylic- or other complex acid such as citric acid, an amino acid, a synthetic amino acid analogue or a protein;
- 10 any remaining R groups being selected from hydrogen and other substituents.
20. A composition as claimed in claim 18 or 19 when dependent on claim 14, wherein the ester-linked group(s) is/are selected from carboxylic acid esters.
- 15 21. A composition as claimed in any of claims 18 to 20, wherein the ester-linked group(s) is/are independently selected from one or more of acetate, propanoate, trifluoroacetate, 2-(2-hydroxy-1-oxopropoxy) propanoate, lactate, glycolate, pyruvate, crotonate, isovalerate, cinnamate, formate, salicylate, carbamate, methylcarbamate, benzoate, gluconate, methanesulphonate, toluene sulphonate,
- 20 groups and hemiester groups of fumaric, malonic, itaconic, oxalic, maleic, succinic, tartaric, aspartic, glutamic, and malic acids.
22. A composition as claimed in any preceding claim, wherein the average degree of substitution on the saccharide rings of the polysaccharide, of the groups which
- 25 undergo the chemical change is from 0.1 to 3, preferably from 0.1 to 1.
23. A composition as claimed in any preceding claim, wherein the substituted polysaccharide further comprises one or more other pendant groups which are neither silicone chains nor groups which undergo a chemical change to enhance
- 30 substrate affinity.
24. A composition as claimed in claim 23, wherein the average degree of substitution of other pendant groups is from 0.001 to 0.5, preferably from 0.001 to 0.05.

25. A composition as claimed in any preceding claim, wherein the total amount of the substituted polysaccharide is from 0.001% to 10%, preferably from 0.005% to 5%, more preferably from 0.01% to 3% by weight of the total composition.
- 5 26. A laundry treatment composition comprising a composition as claimed in any preceding claim and at least one further component.
27. A laundry treatment composition as claimed in claim 26, wherein the further component comprises a surfactant.
- 10 28. A laundry treatment composition as claimed in claim 26 or 27, wherein the total amount of silicone is from 0.0001% to 25%, preferably from 0.0001% to 5% by weight of the total composition.
- 15 29. A laundry treatment composition as claimed in any of claims 26 to 28 wherein at least the silicone and the substituted polysaccharide are in the form of an emulsion and the emulsion is in an amount of from 0.0001 to 40%, more preferably from 0.001 to 30%, even more preferably from 0.1 to 20%, especially from 1 to 15% and for example from 5 to 10% by weight of the total composition.
- 20 30. Use of a composition as claimed in any preceding claim to enhance the softening benefit of a laundry treatment composition on a substrate.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L5/00 C08L1/00 C08L3/00 C11D3/16 C11D3/22
C11D7/22 C11D7/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 18861 A (HINDUSTAN LEVER LIMITED) 6 April 2000 (2000-04-06) cited in the application abstract page 14, line 24 - page 15, line 13 page 19, line 8 - line 12 page 28, line 11 - page 37, line 19	1-30
A	WO 99 41348 A (AUBAY) 19 August 1999 (1999-08-19) abstract page 10, line 31 - line 36 claims	1-6, 13, 26-30
A	US 4 518 727 A (TRAYER) 21 May 1985 (1985-05-21) claims	1-9, 13, 14
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 December 2002

Date of mailing of the international search report

07/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09228

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 327 (C-1073), 22 June 1993 (1993-06-22) & JP 05 032520 A (KANEBO LTD), 9 February 1993 (1993-02-09) abstract	1
A	WO 99 21892 A (ALLANDRIEU) 6 May 1999 (1999-05-06) claims 1-4,22	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09228

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0018861	A	06-04-2000	AU 6468999 A BR 9914170 A CA 2345572 A1 CN 1320155 T WO 0018861 A1 EP 1117755 A1 ZA 200101826 A	17-04-2000 19-06-2001 06-04-2000 31-10-2001 06-04-2000 25-07-2001 05-03-2002
WO 9941348	A	19-08-1999	AU 2284899 A WO 9941348 A1	30-08-1999 19-08-1999
US 4518727	A	21-05-1985	JP 60252656 A DE 3200709 A1 FR 2498615 A1 GB 2092608 A ,B JP 1602350 C JP 57151649 A JP 63045748 B	13-12-1985 02-09-1982 30-07-1982 18-08-1982 26-03-1991 18-09-1982 12-09-1988
JP 05032520	A	09-02-1993	NONE	
WO 9921892	A	06-05-1999	FR 2770218 A1 AU 9751998 A WO 9921892 A1	30-04-1999 17-05-1999 06-05-1999

09164

EP0532370A1[1].pdf
10/26/10 07:20 AM





⑪ Numéro de publication : **0 532 370 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt : **92402076.1**

⑳ Date de dépôt : **17.07.92**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C07H 15/04, B01F 17/00,
 C11D 1/66, A61K 7/08,
 C09K 19/06, A23L 1/03,
 C07H 7/033**

③① Priorité : **22.07.91 FR 9109226**

④③ Date de publication de la demande :
17.03.93 Bulletin 93/11

⑥④ Etats contractants désignés :
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL
PT SE**

⑦① Demandeur : **AGRO INDUSTRIE
RECHERCHES ET DEVELOPPEMENTS
(A.R.D.)
27/29 rue Châteaubriand
F-75008 Paris (FR)**

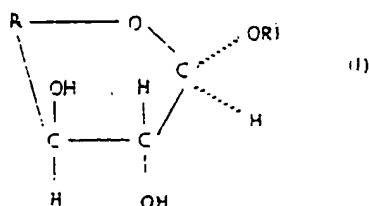
⑦① Demandeur : **ZSCHIMMER & SCHWARZ GmbH
& Co. CHEMISCHE FABRIKEN
Max-Schwarz-Strasse 4-5 Postfach 2179
W-5420 Lahnstein (DE)**

⑦② Inventeur : **Petit, Serge
120, rue Maréchal Joffre
F-60150 Montmacq (FR)
Inventeur : Ralainirina, Robert
11, rue René Fonck
F-80080 Amiens (FR)
Inventeur : Favre, Serge
1, rue du Général Debenev, Résidence Le
Plessis
F-60200 Compiègne (FR)
Inventeur : Baynast, Régis de
35, rue de L'Ermitage
F-78000 Versailles (FR)**

⑦④ Mandataire : **Bourgognon, Jean-Marie et al
Cabinet Flechner 22, Avenue de Friedland
F-75008 Paris (FR)**

⑤④ **Dérivés de l'acide galacturonique, leurs procédés de préparation et leurs applications.**

⑤⑦ Les dérivés de l'acide galacturonique de formule :

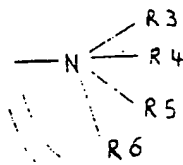


R1 étant alkyle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 22 atomes de carbone,

R étant CH-CH(OH)-CO₂R₂

ou-CH(OH)-CH-CO₂R₂,

R2 étant l'hydrogène, R1, un atome de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium quaternaire de formule



dans laquelle chacun de R3 à R6 est indépendamment des autres l'hydrogène, alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone sont des agents tensioactifs.

La présente invention concerne des dérivés de l'acide galacturonique, leurs procédés de préparation et leurs diverses applications, notamment comme agents tensioactifs non ioniques ou anioniques.

Le greffage de groupes alkyle sur des glucides conduit à des agents tensio-actifs dont les propriétés de surface sont très intéressantes et dont la biodégradabilité est généralement bonne (R.D. SWISHER, "Surfactant biodegradation", Marcel Dekker, Inc. NEW YORK, 1987).

Les matières premières le plus souvent utilisées sont le saccharose et le glucose et les réactions effectuées sur ces substrats non protégés conduisent à des mélanges complexes de tensio-actifs non ioniques, ceci étant dû à des greffages statistiques (mono, di, triaddition) et à des phénomènes d'oligomérisation inter et/ou intra moléculaires (voir EP 0249013, DE 3842541, DE 3723826, H. LUDERS et P. HOFFMANN "Synthesis, Chemical Structure and Properties of Alkylpolyglucosides", Césio, 2ème Congrès Mondial sur les Surfactants, 24-27 mai 1988, PARIS, et, D. BALZET "Alkylpolyglucosides, their physico-chemical properties and their uses", Tenside Surf. Det. 28, 1991, 6). Les températures de réaction utilisées dans ces préparations sont généralement élevées (supérieures à 100 °C), ce qui entraîne une dégradation partielle des substrats et provoque une coloration des produits.

Pour ce qui est des tensio-actifs anioniques à base de glucides, les rares composés décrits dans la littérature sont obtenus par bioconversion (sophoroses lipides, rhamnolipides... : voir DE 352 6417 ; G. Georgiu, S.C. Lin et M.M. Sharma, "Surface active compounds from microorganisms", Bio./Biotechnology, vol 10, January 1992, 60-65 ; D.F. Gerson et J.E. Zajic "microbial biosurfactants, Process Biochemistry, July 1979, 20-29 ; D.G. Cooper "Biosurfactants", Microbiological Sciences", vol 3, n°5, 1986, 145-149) ou par oxydation de l'hydroxyle primaire de D-octyl-glucopyranoside, de l' α -D-dodécylglucopyranoside, de l' α -D-tetradécyl glucopyranoside du β -D-décyl maltoside, de l' α -D-tetradécyl maltoside (voir EP 032673 ; Bocker J. Thiem J., Tenside, Surf, Det., 26 318, (1989) ; Van Bekkum H. dans "Carbohydrates as organic raw materials" Lichtenthaler F.W. (Ed), V.C.H. Weinheim 286 (1991) et références citées : de GOEDE A.T.J.W., de Wit P., Vink P., Van Rantwijk F. et Van Bekkum H, présentation au 6ème Congrès Européen sur la chimie des carbohydrates, Edimbourg, 1991), soit par voie catalytique, soit par voie chimique avec le complexe trioxyde de soufre/pyridine [voir Miam. H, Anderson C.E. et Kent P.W. Biochem. J., 181, 387, (1979)] pour obtenir respectivement les composés carboxylés ou sulfatés correspondants. Ces documents ne décrivent pas de dérivés du galactose, ni bien sûr leurs propriétés, malgré des généralisations hasardeuses. De plus, les substrats nécessaires à ces synthèses sont difficiles à obtenir, et les seuls protocoles conduisant à des composés de structure bien définie nécessitent toujours une protection préalable, utilisent des solvants organiques et des réactifs coûteux (carbonate d'argent) ; c'est le cas notamment de l'octyl glucoside et de ses homologues (voir Rosavear P. van Aken T. Baxter J., Fergusson-Miller S., Biochemistry 19, 4108, 1980 ; Shimamoto T, Saito S., Tsuchiya T., J. Biochem., 97, 1807, 1985 ; Schmidt R.R., Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 25, 212, 1986 ; Straathof A.J.T., Romein F., van Rantwijk F., Kieboom A.P.G. et van Bekkum H., Starch, 39 (10), 362, 1987).

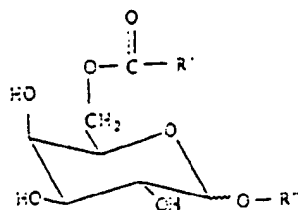
Ces techniques ne satisfont pas à la demande actuelle de tensio-actifs non ioniques, (notamment formant un système bicaténaire), ou anioniques et pouvant être préparés à des prix bas et d'une efficacité plus grande que ceux utilisés jusqu'ici.

Des tentatives récentes (D. Plusquellec et collaborateurs, Anal. Bioch. 179, 145 (1989) ; EP 334498 ; EP 427210 F. Bjorkling et collaborateurs, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 934 (1989) ; K. Adelhorst et collaborateurs, Synthesis, 112-115 (1989) ; M.P. de Nijs et collaborateurs, Recl. Trav. Chim., Pays-Bas, 109, 429-433 (1990), permettent d'obtenir des agents tensio-actifs non ioniques de structure bien définie, et sans protection du substrat hydrophile. Toutefois, elles nécessitent une étape chimique de glycosilation et une étape enzymatique permettant le greffage d'un deuxième groupe alkyle sur la position alcool primaire du glucose. Les inconvénients majeurs d'une telle technique résident dans les limitations apportées par les lipases qui n'acceptent bien que certains substrats glucosidiques et dont les rendements de greffage sont très variables en fonction de la longueur de l'acide ou de l'ester gras mis en réaction. Si, dans quelques cas très favorables, les rendements peuvent atteindre 60 %, ils sont de façon plus générale inférieurs à 20 %. De plus, le coût du traitement enzymatique est loin d'être négligeable et la préparation d'un substrat alkylglycoside de bonne pureté n'est pas une opération facile.

Par ailleurs, les composés décrits, notamment dans EP 427210 (Lion Corporation) et EP 334498 (Cerestar Holding), diffèrent de ceux de la présente invention puisque obtenus par esterification (enzymatique) par un acide gras de la position hydroxyle primaire d'alkyl glucosides. La généralisation, d'ailleurs hasardeuse (vu la spécificité de la catalyse enzymatique), de cette technique à l'ensemble des hexoses ne conduirait pas, même en série "galactose", aux composés qui font l'objet de l'invention.

En effet, les composés bicaténaires qu'obtiendraient ces auteurs en série "galactose" seraient de structure générale suivante :

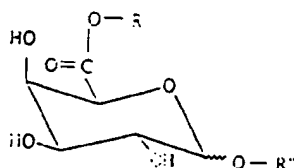
5



10

alors que les isomères "pyranose" de la présente invention sont de structure générale :

15



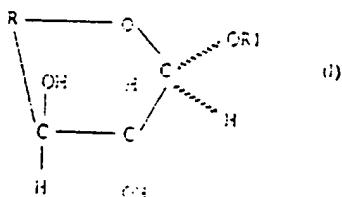
20

L'invention vise des dérivés de l'acide galacturonique qui peuvent être préparés sans phénomène d'oligo-
mérisation, par voie purement chimique, sans protection préalable mais avec une régiosélectivité parfaite et
des rendements élevés et qui s'avèrent doués de propriétés, notamment tensio-actives, supérieures à celles
des meilleurs tensio-actifs utilisés jusqu'ici.

25

L'invention a pour objet des dérivés de l'acide galacturonique de formule :

30



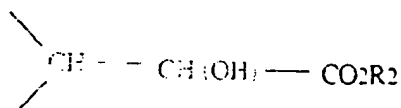
35

R1 étant alkyle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 22 atomes de carbone,

40

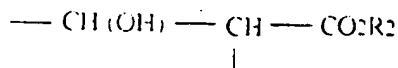
R étant :

45



OU

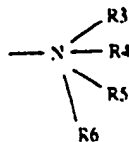
50



dont le carbone portant le groupe hydroxyle est relié à l'atome d'oxygène endocyclique.

R2 étant l'hydrogène, R1, un atome de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou un groupe ammonium
quaternaire de formule:

55



5

dans lequel chacun à R3 à R6

est indépendamment des autres l'hydrogène, alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

Le métal alcalin est notamment le sodium, le potassium, et le métal alcalino-terreux, le magnésium. Comme sels d'ammoniums quaternaires, on peut citer ceux de méthyl-2, hydroxyméthyl-2 éthyl ammonium, de tri (hydroxyméthyl) méthyl ammonium, de (dihydroxyméthyl)-2,2-éthyl ammonium.

Parmi ces dérivés, on préfère pour leur bon pouvoir moussant ceux dans lesquels R1 est alkyle ayant de 8 à 14 atomes de carbone notamment les sels de l'acide dodécyle galactoside uronique dont le pouvoir moussant est supérieur aux produits classiques de référence. L'évaluation est réalisée selon la norme NFT 73404, qui consiste à faire s'écouler, selon un débit constant, 500 ml de solution de tensio-actif dans une éprouvette de 1000 ml graduée et thermostatée, contenant 50 ml de la même solution. La qualité de mousse, générée par l'écoulement, est estimée volumétriquement juste après la fin de l'écoulement (le paramètre mesuré est un volume initial de mousse).

La stabilité de la mousse est également prise en compte par mesure de volume durant 20 minutes.

Le dodécyl D-galactoside uronate de sodium est plus efficace que le dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS), le dodécyl sulfate de sodium (SDS) ou le lauryl éther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène (LES), son volume initial de mousse est de 520 ml alors qu'il est inférieur ou égal à 450ml pour les autres.

Leur pouvoir moussant est sensiblement égal à celui des alkylpolyglucosides (APG) dont les coûts, en raison de leur procédé de fabrication et de purification (lié notamment à des problèmes de coloration et de stabilité en milieu basique du produit), dépassent le double de ceux des dérivés de l'invention.

Par ailleurs, ces composés présentent une très bonne stabilité dans le temps de la mousse, puisque le pourcentage de perte est inférieur à 5 % après 20 minutes.

Les sels de l'acide octyl galactoside uronique et décyl galactoside uronique ont également de bons pouvoirs mouillants qui sont supérieurs à ceux de lauryl éther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène (LES), du dodécyl sulfonate de sodium (SDS) et des alkyl polyglucosides (APG) après 400 secondes. Le test effectué consiste à suivre durant 600 secondes, la quantité de solution de tensio-actif absorbée par un tissu de coton. La pièce de tissu vient effleurer la surface de la solution de tensio-actif et la traction générée par la montée capillaire de la solution est enregistrée en continu durant 600 secondes.

Le tissu utilisé est un coton écru découpé en pièces de (2 cm sur 2 cm, soit environ 0,12 g) et répondant aux spécifications de la norme NFT 73406. L'appareil utilisé est un tensiomètre KRUSS automatique, muni du logiciel d'adsorption K121. Les mesures sont effectuées à 25 °C.

Le détergent suivant l'invention imprègne ainsi mieux le linge à laver, au cours d'une lessive de plusieurs dizaines de minutes, que les détergents antérieurs.

La mesure des angles de mouillage est effectuée à l'aide du tensiomètre KRUSS muni du logiciel "K121 Contact Angle" contre une plaque de polyéthylène de 2 cm de longueur.

Ce logiciel permet l'enregistrement en continu du poids du polyéthylène durant sa pénétration de 5 mn dans la solution de tensio-actif. L'angle de contact à l'avancée est déterminé par extrapolation mathématique à l'origine.

Les résultats confirment l'intérêt des alkyl galactoside uronates dans le domaine de la détergence, notamment pour les chaînes alkyle ayant jusqu'à 14 atomes de carbone. On préférera le décyl galactoside uronate de sodium dont l'angle de mouillage (3°) est largement inférieur à celui du lauryl sulfate de sodium (70°), du lauryl éther sulfate de sodium à deux moles d'oxyde d'éthylène (60°) et du dodécyl benzène sulfonate de sodium (38°). Là encore, ces valeurs montrent que le détergent selon l'invention imprègne mieux le linge à laver que les détergents antérieurs.

Les alkyl galactoside uronates préparés abaissent très efficacement la tension superficielle de l'eau. Cette propriété a été déterminée par une technique usuelle de tensiométrie, en utilisant un tensiomètre KRUSS de type K12, et selon la norme ISO 304. La mesure est effectuée à 25 °C. Le mobile de mesure est une lame de platine rectangulaire (25 mm x 5 mm).

L'appareillage entièrement automatique permet d'effectuer des mesures répétitives et de calculer la moyenne statistique de 10 valeurs.

Quand R1 a moins de 12 atomes de carbone, cet abaissement de tension superficielle est supérieur à

celui observé avec les produits connus (Lauryl sulfate de sodium, lauryl éther sulfate de sodium à 2 mole d'oxyde d'éthylène, sodium dodécyl benzène sulfonate de sodium, alkyl glucoside, alkyl polyglucosides...) ; il est équivalent quand R1 a plus de 12 atomes de carbone. La mise en émulsion des salissures portées par du linge est ainsi rendue plus facile.

5 L'ensemble de ces propriétés (pouvoir moussant, mouillabilité, angle de mouillage, abaissement de la tension superficielle...) font que les alkyl galactoside uronates peuvent notamment être utilisés en détergence (domaine lessiviel notamment). On préférera les alkyl galactoside uronates de sodium, notamment, ayant de 8 à 14, particulièrement 8 à 12, et plus particulièrement 10 atomes de carbone dans leur chaîne alkyle.

L'invention a également pour objet un procédé pour donner de la tensio-activité à une composition caractérisée en ce qu'il consiste à lui incorporer de 0,1 à 60 % en poids d'un dérivé ou d'un mélange de dérivés suivant l'invention.

Une composition détergente en poudre suivant l'invention comprend de 0,1 à 60 %, et de préférence de 10 à 30 % en poids d'une base détergente et de 99,9 à 40 %, et de préférence de 90 à 70 % en poids d'adjuvants.

15 La base détergente peut être un dérivé ou un mélange de dérivés selon l'invention. Elle peut également être un mélange de un ou plusieurs dérivés selon l'invention avec un ou plusieurs tensio-actifs classiques dans le domaine ; ces tensio-actifs pouvant être anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères. La proportion de tensio-actifs selon l'invention représente de 1 à 100 %, en poids, et de préférence de 50 à 100 % de l'ensemble de la charge en tensio-actifs.

Les tensio-actifs anioniques de la composition, autres que ceux de l'invention, peuvent être des alkylbenzène sulfonates, des sulfates d'alcools gras, des éthers sulfates d'alcools gras, des α -oléfin sulfonates et parmi ceux relatifs à l'invention seront préférés ceux avec R1 étant alkyle ayant de 8 à 14 atomes de carbone. L'ensemble des tensio-actifs anioniques de la composition représentent de 30 % à 90 % en poids, et de préférence de 40 à 70 % en poids de l'ensemble de la charge en tensio-actifs. Les tensioactifs non ioniques de la composition, quand ils sont autres que ceux de l'invention, peuvent notamment être des éthers d'alkyl poly (éthylène glycol), des éthers de nonylphénylpoly (éthylène glycol), et, quand ils sont ceux de l'invention, sont des alkyl galactoside uronates d'alkyles de préférence de 6 à 12 atomes de carbone par chaîne alkyle.

Les adjuvants sont les "builders", les agents de blanchiment, et divers additifs tels les agents anti-redéposition, les agents anti-corrosion, des enzymes, des azurants optiques, des exhausteurs ou des régulateurs de mousse, des colorants, des parfums, des opacifiants...

30 Les builders peuvent être un phosphate, notamment un triphosphate, par exemple de métal alcalin, et en particulier de sodium, l'acide nitrilotriacétique ou ses sels de métaux alcalins, notamment de sodium, l'acide citrique ou ses sels, notamment de métaux alcalins, notamment de sodium, un acide glyconique, notamment l'acide gluconique ou l'acide galactonique, et ses sels, notamment de métal alcalin, et en particulier de sodium, un carbonate de métal alcalin, notamment de sodium, un acide polyacrylique ou ses sels, de métal alcalin notamment.

On peut utiliser ces builders en mélange selon différentes proportions. Le rapport de la charge de l'ensemble des builders sur celle de l'ensemble de la base tensio-active est compris-entre 1 et 4, et de préférence entre 2 et 3.

40 Les agents de blanchiment peuvent être un perborate, de métal alcalin notamment, et en particulier de sodium, un percarbonate, de métal alcalin notamment, et en particulier de sodium, et peuvent contenir ou non un activateur de blanchiment, notamment le tétraacétylglycoluril, le 1,5-diacétyl 2,4-dioxo-hexahydro- 1,3,5-triazine, le tétraacétyl éthylène diamine, la N,N-diacétyl N,N'-diméthylurée, les polyacétates de carbohydrates, en particulier d'hexoses ou de pentoses, et plus particulièrement de glucose, ou de saccharose, ou un stabilisateur de blanchiment, choisi parmi les stabilisateurs usuels, notamment le tétraacétate d'éthylène diamine (EDTA) ou des phosphonates. Ces agents de blanchiment représentent de 0,2 à 25 % en poids de la composition détergente en poudre.

45 Les agents anti-redéposition peuvent être des éthers de cellulose, notamment de carboxyméthyl cellulose, et leurs sels de métaux alcalins, notamment de sodium, ou des polymères synthétiques usuels dans ce type de formulation. Ils représentent de 0,5 à 3 %, et de préférence de 0,5 à 2 % en poids de la composition détergente. L'agent anti-corrosion peut être un silicate de métal alcalin, notamment de sodium, dont la proportion représente 0,5 à 25 % en poids de la composition détergente.

50 Les enzymes sont notamment des protéases ou des amylases. Les azurants optiques sont ceux utilisés classiquement dans le domaine, notamment l'acide stilbène disulfonique ou les dérivés du bis (styryl)biphényl. Les exhausteurs de mousse peuvent être alkyl éthanolamide, notamment le cocomonoéthanolamide. Les régulateurs de mousse peuvent notamment être des silicones, des savons ou des paraffines.

55 La composition détergente en poudre est utilisée à une concentration de 1 à 20 g/l, et de préférence entre 1 et 6 g/l. Le lavage est effectué dans une machine conventionnelle, entre 20 et 80 °C, et de préférence entre 20 et 60 °C, durant une période de 10 à 60 minutes.

Une composition détergente liquide suivant l'invention comprend de 0,1 à 60 %, et de préférence de 10 à 60 % en poids d'une base détergente de 99,9 à 40 % et de préférence de 90 à 70 % en poids d'adjuvants.

La base détergente peut être un dérivé ou un mélange de dérivés selon l'invention. Elle peut également être un mélange de un ou plusieurs dérivés selon l'invention avec un ou plusieurs tensio-actifs classiques dans le domaine ; ces tensio-actifs pouvant être anioniques non ioniques, cationiques ou amphotères. La proposition de tensio-actifs selon l'invention représente de 1 à 100 % en poids, et de préférence de 50 à 100 %, de l'ensemble de la charge en tensio-actifs. Les tensio-actifs anioniques utilisés, quand ils sont autres que ceux de l'invention, peuvent notamment être un alkyl benzène sulfonate, un savon ou un éther sulfate d'alcool gras. Les tensio-actifs non ioniques utilisés, quand ils sont autres que ceux de l'invention peuvent notamment être des éthers d'alkyl poly (éthylène glycol), et quand ils sont ceux de l'invention, des alkyl galactoside uronates d'alkyles notamment avec alkyle ayant de 6 à 14 atomes de carbone. Lorsqu'un tensio-actif cationique est incorporé à la formulation il peut être un chlorure de dialkyldiméthyl ammonium.

Les ingrédients classiques complètent la formulation ; il s'agit notamment d'exhausteurs de mousse (0-2 %), d'enzymes, notamment de protéases (0 - 2 %) de builders, (0-30 % et de préférence de 10 à 30 %) notamment le citrate de sodium, le silicate de sodium, des zéolites ou de polycarboxylates, des stabilisants, notamment la tri et la monoéthanoline et des agents chélatants, des solvants de solubilisation (5-15 %), notamment l'éthanol ou le propylène glycol, (5-15 %), des azurants optiques, des argiles, des parfums, des colorants et de l'eau (30 - 60 %).

L'invention a également pour objet l'utilisation des dérivés selon l'invention pour obtenir une composition détergente pour le lavage de la vaisselle, et pour les usages ménagers. Cette composition comprend de 1 à 30 % en poids et de préférence de 5 à 25 %, de dérivés selon l'invention et 99,9 à 70 % en poids, et de préférence 95 à 75 % d'adjuvants. Ces adjuvants peuvent être d'autres tensio-actifs anioniques, notamment un sulfate d'alcool gras éthoxylé (0-20 % en poids), un épaississant, notamment le chlorure de sodium (0-5 %), un mono ou triéthanolamide d'acide gras éthoxylé ou non (0-15 %) un polyacrylate de sodium (0-5 % en poids) un complexant du calcium, notamment l'EDTA (0-5 %), un solvant notamment l'éthanol (0-5 %) un oxyde d'amine grasse (0-10 %) un parfum, un colorant, un conservateur... en quantités suffisantes.

Les compositions selon l'invention sont agréables au toucher et se rincent facilement.

La composition détergente liquide selon l'invention est utilisée en solution aqueuse à une concentration de 6 à 12 g/l, et à des températures de 40 à 70 °C.

L'invention a aussi pour objet des compositions cosmétologiques comprenant de 0,1 à 50 % et de préférence de 5 à 35 % en poids de substance active et de 99,9 à 50 % et de préférence de 95 à 65 % en poids d'excipients, caractérisé en ce que le détergent ou l'adoucissant est un dérivé de formule I selon l'invention. On préférera, pour leur faible concentration micellaire critique (0,3 à 1,2 g/l), l'octadécyl, l'hexadécyl et le tétradécyl galactoside uronates en raison de l'agressivité plus faible vis à vis des muqueuses et de la peau (Lang G. et Spengler I., Prépurits. IF SCC Congr., 1986, vol I p25). On préférera, pour leur bon pouvoir moussant, les décyl et dodécyl galactoside uronates de sodium notamment.

La composition cosmétologique peut être un savon liquide doux, contenant 5 à 30 % en poids, et de préférence 5 à 20 %, d'un dérivé selon l'invention et 95 à 70 % en poids, et de préférence 95 à 80 % en poids d'excipients. Ces excipients peuvent être un autre tensio-actif anionique notamment le cocoyl isethionate de sodium (0-10 % en poids), le lauryl sulfate de Na (0-10 %) le sel de sodium d'un alkyl peptide (0-15 % en poids), un tensio-actif amphotère, notamment un alkyl amidopropylbétaine tel le cocoamidopropyl bétaine (0-10 % en poids), une huile minérale lourde (0-20 % en poids), un dérivé cellulosique, notamment un carboxyméthyl cellulose (0-1 %), un solvant notamment un alcool tel l'éthanol ou le propylène glycol (0-5 % en poids), un complexant notamment l'EDTA (0-2 %), du chlorure de sodium (q.s), un alcool gras, notamment l'alcool cétylique (0-5 % en poids), des conservateurs, des parfums, des colorants (qs).

La composition cosmétologique peut être un shampooing, notamment un shampooing doux à usage fréquent. Il est composé de 5 à 35 % en poids d'une base détergente dont, de préférence, 10 à 75 % est constitué par un dérivé ou un mélange de dérivés selon l'invention, et de 95 à 65 % d'adjuvants.

Les autres tensio-actifs constituant la base détergente peuvent être un alkyl éther sulfate tel le lauryl éther sulfate de sodium ou de magnésium, un alkyl éther sulfate de sodium polyoxyéthyléné, tel le lauryl éther sulfate de sodium polyoxyéthyléné, une alkyl bétaine telle la cocoylbétaine, une alkyl amidopropyl bétaine telle la cocoyl amidopropyl bétaine, une alkyl diméthylamino acétique acide bétaine telle la lauryl diméthylamino acétique acide bétaine, une alkyl diméthylamino hydroxypropyl sulfobétaine un α -oléfine sulfonate de sodium, un alkyl polyéthylène glycol tel l'octadécyl PEG 15, une alkyl imidazolinium bétaine telle la cocoyl imidazolinium bétaine, un alkyl éther sulfosuccinate tel le lauryl éther sulfo succinate de disodium, un β alkyl amino propionate tel le sodium β -laurylaminopropionate, un alkyl diamino éthyl glycine tel le sodium lauryl diaminoéthylglycine et, lorsqu'ils sont des dérivés selon l'invention, ils sont de préférence des alkyls galactoside uronates avec alkyl ayant de 10 à 14 atomes de carbone.

Les adjuvants peuvent être des épaississants, des texturants, tels des diéthanolamide d'acides gras, notamment le cocoyl diéthanolamide tel un alkyl acrylate, notamment le laurylacrylate, le chlorure de sodium, un dialkylcarboxylate d'éthylène glycol tel le distéarate d'éthylène glycol, un N-oxyde d'amine grasse tel le N-cocoyl oxyde..., qui sont incorporés à hauteur de 0-10 % en poids dans la formulation. Les adjuvants peuvent être également des agents de conditionnement, des adoucissants tels des hydrolysats de protéines de blé, tels des éthers de cellulose contenant des ammoniums quaternaires (teneur en azote 1-3 %, PM = 50-150 000), un copolymère acrylamide / chlorure de diméthyl alkyl ammonium, représentant de 0,5 à 5 % en poids de la formulation, des complexants, notamment l'EDTA ou l'acide galactarique représentant 0,1 à 1 % en poids de la formulation, et finalement des parfums, des agents nacrants, des conservateurs, des acidifiants en quantité suffisante, et de l'eau purifiée.

La composition cosmétologique peut être un bain moussant contenant de 5 à 35 % d'une base détergente, elle-même constituée de plus de 50 % de dérivés ou mélange de dérivés selon l'invention, et d'adjuvants. Les autres constituants de la base détergente sont les composés classiques dans le domaine et peuvent notamment être des alkyl amido bétaines, tel le cocoylamidopropyl bétaine, un alkyl carboxylate de sorbitan éthoxylé, tel le laurate de sorbitan éthoxylé.

Les adjuvants sont les mono ou tri éthanolamide d'acides gras (0-10 % en poids), un dialkylcarboxylate de propylène glycol éthoxylé (0-5 % en poids), un polyéthylène glycol, notamment le triéthylène glycol (0-5 % en poids), un alkyl acrylique, notamment un oleyl acrylique (0-5 % en poids), une huile végétale, notamment l'huile d'amandes douces (0-10 % en poids), du chlorure de sodium (qs), de l'EDTA (0-0,5 % en poids), un alcool gras notamment l'hexadécanol (0-2 % en poids), un conservateur, un parfum, un colorant en quantité suffisante et de l'eau.

La composition cosmétologique peut être un gel douche contenant 5 à 35 % d'une base détergente, elle-même constituée d'au moins 50 % de dérivés, ou mélange de dérivés suivant l'invention et d'adjuvants.

Les tensio-actifs pouvant compléter la base détergente lorsqu'ils ne sont pas ceux de l'invention, peuvent être un alkyl sulfosuccinate polyoxyéthyléné, tel le cocoyl sulfo succinate à 3 moles d'oxyde d'éthylène, un alkyl amido-N-glycinate tel le C12-C18 amido-N-glycinate, un alkyl sulfate d'ammonium, tel le lauryl sulfate d'ammonium.

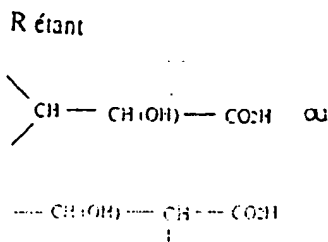
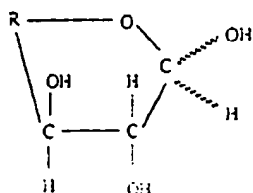
Les adjuvants peuvent être un alkylcarboxylate de propylène glycol éthoxylé tel le dioléate de propylène glycol éthoxylé (0-5 % en poids), une alkyl amido bétaine tel le lauryl amidopropyl bétaine (0-5 % en poids), un agent nacrant (0-7 % en poids), un gel acrylique, (0-1 % en poids), du chlorure de sodium, un complexant, un conservateur, un parfum, en quantités suffisantes et de l'eau purifiée.

La composition cosmétologique peut également être une composition de type dentifrice, un bain pour l'hygiène buccale, un syndet...

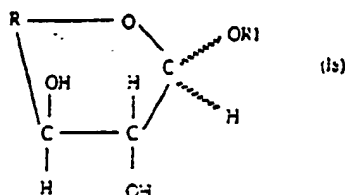
La composition cosmétologique peut, notamment par incorporation d'alkyl galactosides uronate d'alkyles selon l'invention, d'octyl galactoside uronate d'octyl notamment qui forme une structure de type gel pour des concentrations en eau supérieures à 60 %, et de préférence supérieures à 90 %, être une crème de soins, pour le visage notamment.

Les dérivés selon l'invention sont également des cristaux liquides extrinsèques, notamment l'hexyl D-galactonide uronate d'hexyle et l'octyl D-galactoside uronate d'octyle lorsqu'ils sont à des concentrations comprises entre 5 et 60 % en poids, dans l'eau notamment.

On peut préparer ces acides alkyl galactosides uroniques, leurs esters et leurs sels par un procédé qui consiste à faire réagir un alcool de formule $R1OH$ sur l'acide galacturonique de formule :

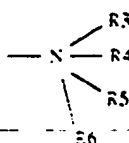


dont le carbone portant le groupe hydroxyle est relié à l'atome d'oxygène endocyclique pour obtenir un mélange d'alkylgalactoside uronates d'alkyles de formule

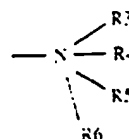


dans laquelle R2 et R1 et R a les deux significations indiquées et à séparer chaque alkylgalactoside uronate d'alkyle du mélange,

et pour obtenir les dérivés (I) dans lesquels R2 est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un groupe ammonium quaternaire, à salifier un dérivé de formule (Ia) par une base de formule Me (OH)_x dans laquelle Me est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou



x étant la valence du métal ou étant égal à 1 quand Me est



et pour obtenir les dérivés (I) dans lesquels R2 est l'hydrogène, à acidifier les dérivés (I) dans lesquels R2 est un métal ou un groupe ammonium quaternaire par un acide.

L'acide galacturonique peut être préparé par hydrolyse de pectines (Anderson King J., J. Chem. Soc., 1961, page 5333).

A la différence de l'art antérieur, qui nécessite la réaction d'un acide ou d'un ester inférieur sur un sucre présentant un certain nombre d'hydroxyles sur chacun desquels l'acide ou l'ester réagit avec formation d'autant de chaînes latérales, le procédé suivant l'invention met en jeu la réaction d'un alcool sur un sucre possédant, outre une fonction alcool anomérique privilégiée, à savoir la fonction alcool portée par le carbone en alpha de l'oxygène endocyclique, une fonction acide carboxylique, en sorte que la réaction de l'alcool a lieu exclusivement sur ces deux positions, ce qui donne une régiosélectivité parfaite avec seulement deux chaînes latérales en des positions bien définies.

En outre, comme la réaction d'estérification (sur la fonction acide carboxylique) est plus rapide que celle de glycosidation (sur la fonction alcool anomère), le sucre de départ ou substrat, initialement peu soluble dans le milieu réactionnel constitué d'alcool additionné éventuellement d'un solvant, prend rapidement un caractère lipophile qui le rend plus soluble et favorise la réaction de glycosidation, qui peut dès lors se dérouler plus rapidement dans des conditions plus douces, ce qui se traduit par une moindre coloration du produit obtenu, tout en ayant un grand rendement.

En pratique le procédé consiste :

Pour préparer les alkyl galactoside uronates d'alkyle:

- à mettre en contact un équivalent d'acide galacturonique;

- de 2 à 50 équivalents molaires, et de préférence de 2 à 10 équivalents molaires d'un alcool de formule R1 OH;

- de 10⁻³ à 1, et de préférence de 10⁻² à 10⁻¹ équivalent molaire d'un catalyseur acide, tel que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, un acide alkyl sulfurique tel l'acide décyl ou lauryl sulfurique, un acide sulfonique tel l'acide benzènesulfonique, l'acide paratoluène sulfonique, l'acide camphresulfonique, un acide

alkylsulfonique tel l'acide méthylsulfonique, l'acide décylsulfonique, l'acide laurylsulfonique, l'acide sulfosuccinique ou un sulfosuccinate d'alkyl tel le sulfosuccinate de décyle ou sulfosuccinate de lauryle, les acides per halohydriques, tel que l'acide perchlorique, des métaux tels que le cuivre ou le fer, leurs oxydes ou leurs sels, comme leurs halogénures, des halogènes, comme l'iode, des pentahalogénures d'antimoine, notamment des pentachlorures ou pentafluorures, ou des sulfates de titane.

Cette catalyse acide peut également être effectuée par 0,05 à 6 équivalents pondéraux d'une résine sulfonique sous sa forme H⁺, ou d'une argile acide. Lorsque l'effet déshydratant de la résine est utilisé, on préfère pour cette catalyse hétérogène les résines à forte capacité de rétention d'eau.

On préfère l'acide sulfurique, un acide alkyl sulfurique, l'acide méthane sulfonique, un acide alkyl sulfonique, l'acide succinique ou un succinate d'alkyl, l'iode ou une résine sulfonique.

- De 2 à 20 équivalents en poids par rapport au substrat d'un solvant pouvant être un étheroxyde, tel le tétrahydrofuranne, le dioxanne, l'éther diméthylque de l'éthylène glycol, l'éther diméthylque du diéthylène glycol, un hydrocarbure halogéné tel le dichlorométhane, le chloroforme, le dichloroéthane, un ester tel que l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle ou l'acétate de butyle, un solvant nitré tel que le nitrométhane, le nitroéthane, le nitro-2-propane, un solvant de la famille des amides tel que le N-méthylformamide, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, la N-méthyl-2-pyrrolidone, un nitrile tel que l'acétonitrile ou un alcane, de préférence l'hexane, l'heptane ou l'octane, ou un solvant aromatique tel que le toluène ou le xylène.

On peut également utiliser un mélange de deux ou plusieurs de ces solvants ou effectuer la réaction en l'absence totale de solvant.

Un agent de déshydratation classique, tel des tamis moléculaires ou des zéolites, qu'ils soient rajoutés directement dans le milieu réactionnel ou qu'on fasse circuler le filtrat de réaction à travers une colonne thermostatée emplie de cet agent de déshydratation peut être utilisée.

- A effectuer la réaction à des températures comprises entre 25 et 140 °C et, de préférence, entre 50 °C et 90 °C et pendant une durée de 1 heure à 3 jours et, de préférence, de 3 heures à 24 heures ;

- A effectuer la réaction sous une pression comprise entre 0,1 et 760 mm Hg, et de préférence entre 0,1 mm et 300 mm Hg;

- A filtrer le catalyseur acide, lors d'une catalyse hétérogène ou à neutraliser le catalyseur acide, puis à filtrer son sel lors d'une catalyse homogène. La neutralisation du milieu réactionnel est faite par exemple par un hydrogénocarbonate de métal alcalin, notamment l'hydrogénocarbonate de sodium.

- A évaporer le solvant et/ou l'excès d'alcool R₁OH pour récupérer le mélange des alkyles galactosides uronates d'alkyle de formule I.

- A chromatographier sur colonne de silice le mélange de ces alkyles galactosides uronates d'alkyle pour les séparer.

Pour préparer les sels des acides alkyl galactoside uroniques :

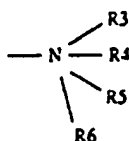
- à mettre en contact un équivalent d'alkyl galactoside uronates d'alkyles,

- de 0,1 à 20 équivalents en poids d'un solvant pouvant être l'eau, un alcane, de préférence le pentane, l'hexane, l'heptane ou l'octane, un étheroxyde, tel le tétrahydrofuranne, le dioxanne, l'éthane diméthylque de l'éthylène glycol, l'éther diméthylque du diéthylène glycol, un hydrocarbure halogéné tel le dichlorométhane, le chloroforme, le dichloroéthane, un alcool, pouvant notamment être un alcool à chaîne carbonée courte, tel que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, ou à chaîne carbonée plus longue notamment tel que l'octanol, le décanol, le dodécanol, le tétradécanol, etc...

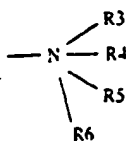
On peut également utiliser un mélange de deux ou plusieurs de ces solvants, ou effectuer la réaction en l'absence totale de solvant.

On préfère l'eau, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le tétrahydrofuranne, le pentane, l'hexane et l'heptane.

- de 0,5 à 10, et de préférence de 1 à 3 équivalents d'une base de formule



Me (OH)_x dans laquelle Me est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou cf formule P14



5

x étant la valeur du métal ou égal à 1 quand Me est (formule P14)

On préfère l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'ammoniaque ou un hydroxyde d'alkyl(hydroalkyl) ammonium.

- 10 - Eventuellement, de 10^{-1} à 10^{-3} , et de préférence de 10^{-1} à 10^{-2} , d'un catalyseur de transfert de phase, par exemple un agent tensio-actif non ionique, cationique ou anionique, parmi lesquels on préfère tout particulièrement le chlorure d'hexadécyl triméthylammonium. On peut également utiliser le chlorure de tétra-
- 15 butyl ammonium le chlorure de benzyl triméthyl ammonium, l'oléylamine, le chlorure de triactyl méthyl ammonium, le chlorure de tricaprylméthyl ammonium, le sulfate acide de tétrabutylammonium et, outre ces ions ammonium et amine, des ions phosphonium, des éthers oxyde couronne, des alcools ethoxylés, des cryptands, des amino polyéthers, des phosphorylsulfoxides, certains ionophores naturels, des esters de glycol, des esters de sorbitan, etc...

La réaction est de préférence effectuée sans catalyseur de transfert de phase.

- 20 - A effectuer la réaction à des températures comprises entre 0 °C et 100 °C, et de préférence entre 0 °C et 60 °C et pendant une durée de 15 mm à 360 mm, et de préférence de 15 mm à 120 mm.
- A éliminer par filtration ou par évaporation l'alcool R1OH, le solvant ou système de solvant utilisé.
- A récupérer, laver avec un solvant ou un mélange de solvant choisi dans la liste des solvants de réaction, puis sécher les sels des acides alkyl galactoside uroniques obtenus.
- 25 - A éventuellement reprendre ces sels d'acides alkyl galactoside uroniques avec 0,5 à 50, et de préférence 1 à 5 équivalents d'eau, et à décolorer la solution obtenue sur du charbon actif, ou sur une résine adsorbante.
- A filtrer le charbon actif ou la résine pour récupérer les sels des acides alkyl galactoside uroniques décolorés.

30 Et pour préparer les acides alkyl galactoside uroniques :

. A acidifier les sels des acides alkyl galactoside uroniques par un équivalent ou plus d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, un acide sulfonique, une résine sulfonique sous sa forme H⁺.

Les exemples suivants illustrent l'invention :

35

1) Exemple n° 1

Préparation de l'éthyl D-galactoside uronate d'éthyle :

40 (I, R1=R2=éthyle)

A 10 g (47,1 mmoles) d'acide D-galacturonique monohydraté mis en suspension dans 100 ml (79 g, 1714,7 mmoles) d'éthanol absolu, on ajoute 10 g de résine sulfonique Amberlyst 15 préalablement séchée. On porte le milieu réactionnel à 80 °C pendant 8 heures, puis on filtre. Après passage sur charbon actif, nouvelle filtration et concentration du filtrat sous vide, on obtient 10,6 g (90 % de rendement) d'une huile limpide légèrement jaunâtre correspondant à l'éthyl-D-galactoside uronate d'éthyle, présent majoritairement sous sa forme β -furanose, les autres formes étant, par ordre décroissant d'abondance, l' α -pyranose, l' α -furanose et le β -pyranose.

45 Une chromatographie flash du produit brut sur une colonne de silice (35 à 70 μ m), en utilisant l'acétate d'éthyle comme phase mobile, permet d'isoler chacun des quatre isomères formés, dont les caractéristiques physico-chimiques sont résumées ci-après.

Rf en chromatographie sur couche mince:

50 Plaque de silice avec épaisseur de film de 200 μ m et taille des particules de 5 à 10 μ m, en utilisant l'acétate d'éthyle comme solvant de migration.

55

	Rf
5	β -furanose 0,47
	α -furanose 0,41
10	β -pyranose 0,19
	α -pyranose 0,15
15	
20	
25	
30	
35	
40	
45	
50	
55	

RM 13C dans D2O : le tableau ci-dessous donne les déplacements chimiques en ppm.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	O-CH ₂ -CH ₃	CO ₂ -CH ₂ -CH ₃	O-CH ₂ -CH ₃	CO ₂ -CH ₂ -CH ₃
β-furanose	109,98	83,69	78,62	86,00	72,15	176,16	67,14	65,53	17,35	16,38
α-furanose	103,57	78,90	76,42	84,79	73,47	176,05	67,52	65,59	17,10	16,20
β-pyranose	105,11	73,02	75,24	72,60	77,02	172,88	67,05	65,44	17,26	16,34
α-pyranose	106,16	70,51	71,81	73,00	73,49	173,64	67,31	65,49	17,01	16,26

2) Exemple n° 2

Préparation du butyl-D-galactoside uronate de butyle

5 (I, R1=R2=butyle)

A 25 g (117,8 mmoles) d'acide D-galacturonique monohydraté mis en suspension dans 230 ml (186 g, 2510 mmoles) de n-butanol, on ajoute 0,4 ml (0,73 g ; 7,06 mmoles) d'acide sulfurique concentré, puis on porte le milieu réactionnel à 80 °C.

Après 3 heures de réaction, on refroidit, on neutralise la solution avec un excès d'hydrogénocarbonate de sodium, on filtre et on traite le filtrat au charbon actif. Après nouvelle filtration, on concentre le filtrat obtenu sous vide pour obtenir 33,5 g (93 % de rendement) d'une huile limpide jaune clair correspondant au butyl-D-galactoside uronate de butyle dont les quatre formes isomères peuvent être séparées dans les conditions suivantes:

15 - Chromatographie "Flash" du produit brut obtenu sur colonne de silice de nature identique à celle décrite dans l'exemple n° 1 et en utilisant dans un premier temps le système éluant acétate d'éthyle/hexane - 70/30 en volume pour séparer les formes β -furanose et α -furanose, puis de l'acétate d'éthyle pour séparer les formes β -pyranose puis α -pyranose, dont les caractéristiques physico-chimiques obtenues par chromatographie sur couche mince effectuée dans les conditions décrites dans l'exemple n°1 sont données ci-après.

20

	Rf
β -furanose	0,61
α -furanose	0,61
β -pyranose	0,45
α -pyranose	0,36

35

RMN¹³ C dans CDCl₃

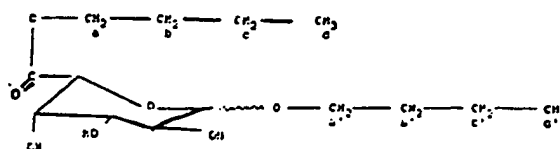
40

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -furanose	107,80	80,20	77,17	85,22	69,53	172,22
α -furanose	100,83	77,52	74,24	82,61	69,74	172,10
β -pyranose	107,89	70,59	73,09	69,95	73,97	168,26
α -pyranose	98,85	68,12	69,83	70,22	70,40	169,04

55

avec, pour les formes pyranoses, les déplacements ¹³C des groupes "butyle" suivants:

formule P21



5

10

15

$\delta^{13}\text{C}$ des composés	a	a'	b	b'	c	c'	d	d'
β pyranose	65,30	70,06	30,41	31,42	18,92	18,92	13,54	13,74
α -pyranose	65,04	68,38	31,30	30,3	19,01	18,77	13,55	13,39

20

3) Exemple n° 3

Préparation de n-hexyl-D-galactoside uronate de n-hexyle :

(I/R1 = R2 = n.-hexyle)

25

A 10 g (47,1 mmoles) d'acide D-galacturonique monohydraté, on ajoute 11,8 ml (9,6 g ; 94,2 mmoles) de n-hexanol et 2 ml (23,60 g ; 35,3 mmoles) d'acide sulfurique concentré. On porte puis on maintient le milieu réactionnel à 60 °C pendant 24 heures. On reprend le résidu avec 50 ml d'acétate d'éthyle, on ajoute un excès d'hydrogénocarbonate de sodium, on filtre et on traite le filtrat au charbon actif. Après nouvelle filtration, on concentre sous vide pour obtenir 13,7 g (80 % de rendement) du n-hexyl D-galactoside uronate de n-hexyle sous forme d'une huile limpide jaune. Une chromatographie flash faite dans les conditions de l'exemple n° 1 permet d'isoler ses 4 formes isomères. Elles ont les caractéristiques physico-chimiques suivantes.

30

. CCM faite dans les conditions de l'exemple n° 2:

35

40

45

COMPOSE	Rf
α -furanose	0,68
β -furanose	0,63
β -pyranose	0,46
α -pyranose	0,36

50

55

RMN¹³ C dans CDCl₃ :

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
β-furanose	107,90	80,17	77,90	85,35	69,58	171,97
α-furanose	100,89	77,59	74,25	82,75	69,77	170,90
β-pyranose	102,87	77,66	73,06	69,89	73,91	168,22
α-pyranose	98,85	68,36	70,08	70,27	70,41	169,03

4) Exemple n°4

Préparation de n-octyl D-galactoside uronate de n-octyle

(R1 : R2 : n-octyle)

A 50 g (0,235 mole) d'acide D-galacturonique monohydraté, on ajoute 600 ml (494 g ; 3,80 moles) de n-octyle et 30 g de résine S 100 de chez Bayer (type gel). On porte à 80 °C, et après 30 heures de réaction, on filtre la résine, on traite le filtrat au charbon actif, et on concentre sous le vide de la pompe à palettes (température de 73 °C et vide de 145 mPa) pour obtenir 90,7 g (92 % de rendement du n-octyl D-galactoside uronate de n-octyle sous forme d'une huile orangée. Une chromatographie flash effectuée dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 permet d'isoler ses quatre formes isomères, dont les caractéristiques physico-chimiques sont données ci-dessous.

. CCM effectuée dans les conditions de l'exemple n° 2.

COMPOSE	Rf
α -furanose	0,72
β-furanose	0,66
β-pyranose	0,52
α-pyranose	0,42

RMN¹³ C dans CDCl₃ :

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
β-furanose	107,95	80,30	77,16	85,31	69,58	171,97
α-furanose	100,93	77,79	74,58	82,83	69,82	167,51
β-pyranose	102,90	70,68	73,09	69,91	74,01	167,60
α-pyranose	98,96	68,18	69,87	70,30	70,42	167,25

5) Exemple n° 5

Préparation du n-décyl-D-galactoside de n-décyle (I/R1 = R2 = n-décyle).

A 200 g (0,940 mole) d'acide D-galacturonique monohydraté, on ajoute 1000 ml (829 g ; 5,237 moles) de n-décyle et 5 g (26,8 mmoles) d'acide paratoluène sulfonique monohydraté. On porte à 60 °C, sous un vide de 260 mmHg de mercure pendant 24 heures. Après distillation de l'excès de n-décanol, on récupère 473 g une huile limpide jaunâtre contenant environ 50 g de n-décanol résiduel. Rendement en n-décyle galactoside uro-nate de n-décyle: 473 g (95 %).

Une chromatographie sur colonne de gel de silice (35 à 70 μm) en utilisant comme éluant un système éther de pétrole/ éther éthylique (1/1, V/V), puis de l'éther éthylique, et enfin un système éther éthylique/acétate d'éthyle (6/4 - V/V), permet de séparer les 4 isomères formés. Les isomères α pyranose, β pyranose et β fu-ranose cristallisent après évaporation du solvant d'élution. Ils sont ensuite recristallisés.

L'isomère α -furanose reste sous forme d'une huile

	* Rf	Point de fusion	Solvant de recristallisation	Infra-rouge U : cm ⁻¹	
				c = 0	-0-4
α furanose	0,48	"huile"	"		
β furanose	0,45	57-58 °C	ether éthylique/ ether de pétrole	1730	3400
β pyranose	0,37	127-128 °C	dichlorométhane/ ether éthylique	1720	3400
α pyranose	0,32	75-77 °C	dichlorométhane/ ether éthylique	1760	3400

* CCM effectuée avec le système éluant "dichlorométhane-méthanol 95-05/v-v

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

RM 13C dans D2O : le tableau ci-dessous donne les déplacements chimiques en ppm.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	O-CH ₂ -CH ₃	CO ₂ -CH ₂ -CH ₃	O-CH ₂ -CH ₃	CO ₂ -CH ₂ -CH ₃
β-furanose	109,98	83,69	78,62	86,00	72,15	176,16	67,14	65,53	17,35	16,38
α-furanose	103,57	78,90	76,42	84,79	73,47	176,05	67,52	65,59	17,10	16,20
β-pyranose	105,11	73,02	75,24	72,60	77,02	172,88	67,05	65,44	17,26	16,34
α-pyranose	106,16	70,51	71,81	73,00	73,49	173,64	67,31	65,49	17,01	16,26

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

RMN ^{13}C dans CDCl_3

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	$-\text{O}-\text{CH}_2$	CH_3	CO_2CH_2	$(\text{CH}_2)_8 \text{CH}_3$
α -furanose	100,94	78,16	75,66	82,82	70,00	172,31	69,41	14,10	65,97	22,71;25,90; 26,07;28,61; 29,34;29,62 31,92
β -furanose	108,33	79,32	77,86	86,66	70,08	172,12	67,86	14,07	66,37	22,68;25,90; 26,15;28,59; 29,32;29,43; 29,56;31,89
β -pyranose	103,05	70,90	73,28	70,57	74,15	168,25	70,06	14,13	65,80	22,71;25,96; 28,59;29,40; 29,62;31,97
α -pyranose	98,90	68,73	70,44			169,06	69,08	14,07	65,75	22,68;25,82; 26,10;28,56; 29,40;29,62; 31,89,

6) Exemple n°6**Préparation du n-dodécyl D-galactoside uronate de n-dodécyle**

5 (I/R1 = R2 = dodécyle)

Méthode A :

10 A 200 g (0,94 mole) d'acide D-galacturonique monohydraté, on ajoute 800 ml de diglyme, 702 g (3,77 moles) de n-dodécanol, et 7,36 g (0,08 mole) d'acide sulfurique concentré. On chauffe à 60 °C sous un vide de 18 mm de mercure pendant 24 heures. On amène à pH = 7 par de l'hydrogénocarbonate de sodium. On filtre les sels formés et on concentre le filtrat. Après chromatographie sur gel de silice, on récupère avec un rendement global de 70 % des isomères majoritaires n-dodécyl D-galactoside uronate de n-dodécyle (même système éluant que dans l'exemple n° 6).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	• Rf	Point de fusion °C	Solvant de recristallisation	Infra-rouge U : cm ⁻¹	
				C = H	-O-H
β furanose	0,47	71-72	éther éthylique	1730	3400
β pyranose	0,36	127-128	acétate d'éthyle	1720	3400
α pyranose	0,31	83-84	acétate d'éthyle	1760	3400

• même système éluant que dans exemple n° 5

RMN ^{13}C dans CDCl_3

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	CH_3	$-\text{CO}_2\text{CH}_2-$	$-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
β -furanose	108,53	78,71	78,14	87,31	70,24	172,06	67,85	14,12	66,65	22,71;25,79; 26,17;28,60; 29,27;29,39 29,52;29,58; 29,63;29,67; 29,70;31,95;
β -pyranose	103,02	71,06	73,25	70,63	74,12	168,22	70,00	14,18	65,89	22,76;26,01; 26,41;29,43; 29,75;31,00;
α -pyranose	98,81	69,00	70,33		70,63	168,95	69,14	14,06	65,78	22,67;25,82; 26,10;28,57; 29,26;29,35; 29,43;29,50; 29,54;29,60; 29,65;31,93;

Méthode B :

Effectuée avec les mêmes charges d'acide D-galacturonique et d'alcool gras que dans la méthode A, mais en utilisant comme catalyseur acide 4 g d'acide sulfosuccinique, et en conduisant la réaction à 70 °C sous un vide de 60 mm de mercure. Après 12 heures de réaction, le milieu réactionnel est chromatographié sur gel de silice (mêmes systèmes éluant que dans l'exemple n° 6). On récupère avec un rendement global de 80 %, les isomères majoritaires du dodécyl D-galactoside uronate de n-dodécyle décrits précédemment.

7) Exemple n° 7.***Préparation du n-tetradécyl galactoside uronate de n-tetradécyle******(I/R1 = R2 = n-tetradécyle)***

Préparé selon l'exemple 7, méthode B, avec un rendement global 85 %. Le catalyseur acide utilisé est l'acide paratoluène sulfonique monohydraté (5 g). (voir tableaux pages 33-34)

8) Exemple n° 8***Préparation du n-hexadéyl galactoside uronate de n-hexadécyle******(I/R1 = R2 = n-hexadécyle)***

Préparé selon l'exemple 7, méthode B, avec un rendement global de 90 % mais le catalyseur acide utilisé est l'acide paratoluène sulfonique (6 g), et le système d'élution pour la purification chromatographique est le suivant: dichlorométhane jusqu'à la sortie du n-hexadécanol en excès, puis le système dichlorométhane/méthanol (98/02-v/v). Les 4 isomères isolés cristallisent après évaporation des solvants d'élution et sont ensuite recristallisés. (Voir tableaux pages 35-36)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	* Rf	Point de fusion	Solvant de recristallisation	Infra-rouge U : cm ⁻¹	
				c = 0	-O-H
β furanoside	0,47	77-79 °C	éther éthylique	1730	3400
β pyranoside	0,37	125-126 °C	acétate d'éthyle	1720	3400
α pyranoside	0,33	89-91 °C	dichlorométhane/ éther isopropylique	1760	3400

* CCN1 effectuée avec le même système solvant que dans l'exemple n° 5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

RMN ^{13}C dans CDCl_3

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	CO_2-CH_2-	$-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$
β -furanoside	106,63	78,73	78,24	87,45	70,33	172,04	67,89	14,13	66,70	22,74;25,82; 26,20;28,64; 29,29;29,43; 29,72;31,97;
β -pyranoside	102,94	71,57	73,25	70,57	74,09	168,06	69,87	14,15	69,97	22,76;25,91; 26,04 28,61; 29,35;29,45; 29,78;32,03
α -pyranoside	98,90	68,84	70,49			169,06	69,14	14,10	67,78	22,71;25,85; 26,12;28,59; 29,35;29,40; 29,72;31,95;

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	* Rf	Point de fusion	Solvant de recristallisation	Infra-rouge U : cm ⁻¹	
				c = 0	-O-H
α furanose	0,55	62-64 °C	éther éthylique	1730	3400
β furanose	0,50	86-87 °C	dichlorométhane/ éther éthylique	1720	3400
β pyranose	0,37	116-119 °C	dichlorométhane/ éther éthylique	1760	3400
α pyranose	0,34				

* CCM effectuée avec le même système éluant que dans l'exemple n° 5

RMN ^{13}C dans CDCl_3

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	CH_3	$-\text{CO}_2\text{CH}_2-$	$-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$
α -furanose	100,94	78,26	75,50	82,84	70,08	172,31	69,43	14,18	66,05	22,76;25,85; 26,12;28,67; 29,45;29,78 32,03;
β -furanose	108,68	78,59		87,56	70,33	172,09	67,89	14,18	66,83	22,76;25,82; 26,23; 29,45; 29,78;32,03
β -pyranose	102,99	71,36	73,25	70,63	74,12	168,17	69,92	14,20	65,97	22,79;25,93; 28,64;29,48; 29,81;32,05;
α -pyranose	99,01	68,60		70,44		169,14	69,11	14,07	65,70	22,68;25,85; 26,12;28,59; 29,37;29,75; 31,95;

1) Exemple n° 9**Préparation du n-octadécyl D-galactoside uronate de n-octadécyle**

5 **(I/R1 = R2 = n-octadécyle)**

Méthode A :

10 A 200 g (0,94 mole) d'acide D-galacturonique monohydraté, on ajoute 508,5 g (1,88 mole) de n-octadé-
canol, 800 ml de diglyme et 10,2 g (5,53 ml ; 0,10 mole) d'acide sulfurique concentré. On porte à 60 °C sous
un vide de 18 mm de Hg, pendant 10 heures. On ajoute alors de l'hydrogénocarbonate de sodium dans le milieu
réactionnel jusqu'à l'obtention d'un pH de 7. On laisse refroidir ; le milieu réactionnel qui se solidifie est addi-
tionné de 500 ml de tétrahydrofurane, agité, filtré sur fritté n°3. Du filtrat concentré précipite le n-octadécyl-
D-galactoside uronate de n-octadécyle avec un rendement global de 94 %. Une chromatographie analogue à
15 celle effectuée dans l'exemple 9 permet l'isolement des trois isomères majoritaires qui précipite lors de l'évo-
poration des solvants d'élution et qui sont ensuite recristallisés.

20

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

	* Rf	Point de fusion	Solvant de recristallisation	Infra-rouge U : cm ⁻¹	
				$\epsilon = 0$	-O-H
β furanoside	0,51	90-91 °C	dichlorométhane/ éther isopropylique	1730	3400
β pyranoside	0,39	127-129 °C	dichlorométhane/ éther isopropylique	1720	3400
α pyranoside	0,35	98-99 °C	dichlorométhane/ éther isopropylique	1760	3400

* CCM effectuée dans le même système éluant que dans l'exemple n° 5

RMN ^{13}C dans CDCl_3

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CO}_2\text{CH}_2-$	$-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$
β -furanoside	108,79	78,51	C_3	87,61	70,33	172,06	67,89	14,21	66,69	22,79;25,85; 26,27;28,69; 29,48;29,81 32,05;
α -pyranoside	98,63	69,24		70,17	70,95	168,76	65,94	14,21	65,94	22,79;25,91; 26,20; 28,64; 29,45;29,78; 32,03

6) Exemple n° 10**Préparation de l'éthyl D-galactoside uronate de sodium**

5 **(I/R1 = éthyle et R2 = sodium)**

 A une solution de 100 grammes (0,40 mole) d'un mélange d'isomères d'éthyle D-galactoside uronate d'éthyle préparés selon l'exemple 1 dans 400 ml de dichlorométhane est additionnée une solution de 16 g (0,40 mole) d'hydroxyde de sodium dissous dans 40 ml d'eau. Le mélange est agité à 25 °C pendant 3 heures. Le résidu obtenu par évaporation du solvant est repris avec 300 ml d'acétone ; le mélange d'éthyl D-galactoside uronates de sodium qui précipite est filtré, lavé à l'acétone et séché. Le rendement est quantitatif.

10 Partant de chacun des 4 éthyl D-galactoside uronates d'éthyles isomères purifiés selon l'exemple 1, on obtient, selon ce même protocole opératoire, et de façon quantitative, chacun des 4 éthyl D-galactoside uronates de sodium isomères purs dont les caractéristiques physico-chimiques sont résumées ci-après.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

RMN ^{13}C dans D_2O : le tableau ci-dessous donne les déplacements chimiques en ppm.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-O-CH ₂ -	-CH ₃
β -furanose	110,02	83,66	79,29	86,99	73,44	180,91	66,90	17,09
α -furanose	103,19	78,78	76,73	85,44	74,40		67,08	17,09
β -pyranose	104,69	73,36	75,94	75,22	78,30	177,89	66,87	17,05
α -pyranose	100,84	70,65	72,46	73,57	74,30		66,9	17,09

11) Exemple n° 11

Préparation de l'héxyl D-galactoside uronate de sodium

(/R1 = hexyle et R2 = sodium)

A une solution de 100 g (0,29 mole) du mélange d'hexyl D-galactoside uronates d'hexyle, obtenu selon l'exemple n °3, dans 400 ml d'heptane est ajoutée une solution de 11,6 g (0,29 mole) d'hydroxyde de sodium dans 30 ml d'eau. Après 3 heures de réaction à 30 °C, évaporation du solvant sous pression réduite, et précipitation du résidu dans 200 ml d'acétone, et filtration, on obtient de façon quantitative le mélange d'hexyl galactoside uronates de sodium.

Partant de l'hexyl α -D-galactopyranoside uronate d'hexyle ou de l'hexyl α -D-galactofuranoside uronate d'hexyle purifiés selon l'exemple n°3, on obtient, selon ce même protocole opératoire, et toujours de façon quantitative, l'hexyl α -D-galactopyranoside uronate de sodium ou l'hexyl α -D-galactofuranoside uronate de sodium, dont les caractéristiques physico-chimiques sont résumées ci-après :

RMN ^{13}C dans D_2O : le tableau ci-dessous donne les déplacements chimiques en ppm.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-O-CH ₂ -	-(CH ₂) _n -	-CH ₂ -CH ₃
α -pyranose	100,86	70,97	72,17	73,36	74,17	177,88	71,02	33,62 31,35 27,76 24,66	16,08
α -furanose	109,71	83,55	79,02	86,51	71,18	180,44	73,33	33,60 31,37 27,60 24,71	16,14

12) Exemple n° 12**Préparation de l'octyl D-galactoside uronate de sodium**

5 (I/R1 = octyle et R2 = sodium)

Méthode A :

10 A une solution de 100 g (0,24 mole) du mélange d'octyl D-galactoside uronate d'octyle préparé selon l'exemple 4 dans 200 ml de tétrahydrofuranne est additionnée une solution de 9,4 g (0,24 mole) d'hydroxyde de sodium dans 50 ml d'eau. Après 1 heure d'agitation à 30 °C, le mélange d'octyl D-galactoside uronate de sodium qui décante est repris dans 200 ml d'éthanol absolu. Le mélange est agité pendant 30 minutes. Des cristaux qui se forment sont filtrés, lavés avec 200 ml d'éthanol absolu, puis séchés. Ils correspondent au mélange d'octyl D-galactoside uronates de sodium ainsi obtenu de façon quantitative.

15 Partant de chacun des 4 octyl D-galactoside uronates d'octyle purifiés selon l'exemple 4, on obtient, selon ce même protocole, et de façon quantitative, chacun des 4 octyl D-galactoside uronates de sodium isomères purs dont les caractéristiques physico-chimiques sont résumées ci-après.

20

25

30

35

40

45

50

55

RMN ^{13}C DANS D_2O :

le tableau ci-dessous donne les déplacements chimiques en ppm

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-O-CH ₂	-(CH ₂) _n -	-CH ₂ -CH ₃
α pyranose	101,27	70,77	72,40	73,71	74,56	177,97	71,38	34,52 31,95 28,64 25,23	16,55
β pyranose	105,33	73,12	73,39	75,73	78,41	177,56	73,12	34,37 31,80 28,23 25,16	16,48
β furanose	110,44	83,44	78,83	86,34	71,11	180,83	73,22	34,33 31,75 28,39 25,07	16,22
α furanose	103,80	79,68	77,13	85,56	71,59	180,81	74,76	34,46 31,90 28,46 25,20	16,44

Méthode B :

A 40 g (0,096 mole) d'un mélange d'octyl D-galactoside uronates d'octyle en solution dans 200 ml de l'éther diméthylque de l'éthylène glycol, on ajoute 3,84 g (0,096 mole) d'hydroxyde de sodium en solution dans 20 ml d'eau et 0,2 ml d'hydroxyde de tétrapropylammonium. Après 30 minutes d'agitation à 20 °C, on évapore le solvant sous pression réduite et le résidu est repris avec 200 ml d'acétate d'éthyle. Le précipité formé est filtré, lavé à l'acétate d'éthyle (50 ml) puis séché. On obtient quantitativement le mélange d'octyl D-galactoside uronate de sodium correspondant.

13) Exemple n° 13**Préparation du dodécyl β -D-galactofuranoside uronate de sodium**

(I/R1 : dodécyle et R2 = sodium)

A une solution de 100 g (0,19 mole) de dodécyl β -D-galactofuranoside uronate de dodécyl dans 500 ml d'éthanol absolu est ajoutée une solution de 7,6 (0,19 mole) d'hydroxyde de sodium dans 20 ml d'eau. Après

1 H 30 minutes d'agitation à 30 °C, filtration, lavage du précipité avec de l'éthanol absolu (50 ml x 4) à 40 °C, séchage, on obtient avec un rendement toujours supérieur à 95 % le dodécyl β -D-galactofuranoside uronate de sodium, dont les caractéristiques physico-chimiques sont données ci-après :

5

RM ^{13}C dans D_2O : les déplacements chimiques sont exprimés en ppm

10

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-O-CH ₂	-(CH ₂) _n	-CH ₂ -CH ₃
β -furanose	110,50	83,82	79,76	87,26	71,05	180,59	74,33	34,83 32,85 28,86 25,40	16,45

15

14) Exemple n° 14

20

Préparation de l'acide éthyl (β -D-galactofuranoside) uronique

50 g (0,2 mole) d'éthyl (β -D-galactofuranoside) uronate de sodium préparé selon l'exemple n° 10, sont solubilisés dans l'eau (solution à 10 %).

25

Après passage sur une colonne contenant 300 ml de résine IR 120 H⁺, concentration sous vide on récupère l'acide éthyl (β -D-galactofuranoside) uronique, dont les caractéristiques physico-chimiques sont données ci-après :

30

RMN ^{13}C dans D_2O :

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) en ^{13}C DANS D_2O

35

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-O-CH ₂	-CH ₃
β furanose	109,90	83,57	78,70	86,07	72,93	177,91	66,90	17,09

40

15) Exemple n° 15

45

Préparation de l'acide éthyl (β -D-galactopyranoside) uronique

100 g (0,4 mole d'éthyl (β -D-galactopyranoside) uronate de sodium préparé selon l'exemple n° 10 est solubilisé dans l'eau (solution à 20 %). Après addition d'acide sulfurique jusqu'à pH = 2, concentration sous vide, et précipitation sélective des sels dans l'acétone, on récupère avec 90 % de rendement (80 grammes) l'acide éthyl (β -D-galactopyranoside) uronique. Ses caractéristiques physico-chimiques sont données ci-après:

50

55

RMN¹³C dans D₂O :

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	OCH ₂	-CH ₃
β-pyranose	104,61	72,76	74,95	72,23	76,61	174,66	67,01	16,95

16) Exemple n° 16**Préparation de l'acide hexyl (α-D-galactopyranoside) uronique**

100 g (0,33 mole) hexyl (α-D-galactopyranoside) uronate de sodium préparé selon l'exemple 11 sont solubilisés dans l'eau (solution à 15 %). Après acidification à pH = 2, concentration sous vide et précipitation sélective des sels dans l'acétone, on récupère avec 95 % de rendement (87,7 g) l'acide hexyl (α-D-galactopyranoside) uronique dont les caractéristiques physico-chimiques sont indiquées ci-après :

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) EN ¹³C DANS D₂O

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-(CH ₂)-	(CH ₂) _n	-CH ₂ -CH ₃
(α pyranose)	101,20	70,35	71,79	72,97	73,36	175,74	71,23	34,01 31,69 28,08 24,93	16,25

17) Exemple n° 17**Préparation de l'acide octyl (α-D-galactopyranoside) uronique**

50 g (0,15 mole) d'octyl (α-D-galactopyranoside) uronate de sodium préparé selon l'exemple 12 sont solubilisés dans l'eau (solution à 30 %). Après passage sur 400 ml d'une résine cationique de type IR 120 H+, concentration sous vide, on récupère quantitativement l'acide (α-D-galactopyranoside) uronique sous forme d'une gomme dont les caractéristiques physico-chimiques sont indiquées ci-après :

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) en ¹³C dans D₂O

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-(CH ₂)-	(CH ₂) _n	-CH ₂ -CH ₃
(α pyranose)	101,24	70,23	71,57	72,72	72,95	174,63	71,24	31,80 34,32 25,00 28,47	16,22

18) Exemple n° 18**Préparation de l'acide n-décyl (β-D-galactofuranoside) uronique**

A 240 mg (0,51 mmoles) de n-décyl(β-D-galactofuranoside) uronate de n-décyle solubilisés dans 5 ml de THF, on ajoute 20 ml de soude 2,5 N et on laisse évoluer à température ambiante pendant 3 heures. On ajoute 30 ml d'éther éthylique, puis après décantation la phase aqueuse est lavée avec 30 ml d'éther éthylique. La

EP 0 532 370 A1

phase aqueuse est acidifiée par HCl 50 %, à 0 °C, jusqu'à pH = 2, puis extraite trois fois avec 30 ml d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec 30 ml d'eau, séchées sur sulfate de magnésium (2 g) et évaporées. On obtient alors 140 mg d'acide n-décy-(β-D-galactofuranoside) uronique (82 % de rendement) qui se présente sous la forme d'une gomme.

- Rf = 0,67 (dichlorométhane/méthanol - 1/1 - v/v)
- RMN ¹³C dans CD₃OD

C1	C2	C3	C4	C5	C6	-CH ₂ -O-	-CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃
110,12	83,96	78,76	85,66	71,09	167,16	69,76	15,21	24,42;27,97; 31,25;31,38; 31,46;33,77;

19) Exemple n° 19

Préparation de l'acide n-décy (α-D-galactopyranoside) uronique

Le protocole effectué sur 360 mg (0,76 mmole de substrat est analogue à celui décrit dans l'exemple n° 18, mais en utilisant à la place de l'acétate d'éthyle un mélange acétate d'éthyle/n butanol (1/1-v/v), lors des dernières extractions.

On obtient 230 mg (90 % de rendement) de l'acide n décy (α-D-galactopyranoside) uronique, qui se présente sous la forme de cristaux blancs et dont les caractéristiques physico-chimiques sont indiqués ci-après :

- Rf : 0,22 (dichlorométhane/méthanol - 1/1-v/v)
- RMN ¹³C dans CD₃OD

30

C1	C2	C3	C4	C5	C6	-CH ₂ -O-	-CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃
101,24	70,28	71,69	72,45		173,21	70,58	15,21	24,37;27,91; 31,11;31,22; 31,39;33,71;

35

20) Exemple n° 20

Préparation de l'acide n-décy (β-D-galactopyranoside) uronique:

La préparation, à partir de 140 mg (0,29 mmoles) de n-décy-β-D galactopyranoside uronate de n-décy, et selon le protocole opératoire décrit dans l'exemple n° 19, de l'acide n-décy(β-D-galactopyranoside) uronique, se fait avec un rendement de 85 % (82 mg); il se présente sous la forme d'une poudre blanche dont le résumé des caractéristiques physico-chimiques sont indiquées ci-après :

- Rf : 0,38 (dichlorométhane/méthanol - 1/1-v/v)
- RMN ¹³C dans CD₃OD

5

C1	C2	C3	C4	C5	C6	$-(CH_2)_8-O-$	$-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
105,33	72,72	75,26	72,12	76,07	172,75	71,90	15,18	24,45;27,81; 31,17;31,36; 31,41;31,46; 33,77;

10

EXEMPLE N° 21 :

Pouvoir moussant d'alkyl galactoside uronates de sodium selon l'invention (norme NFT 73404).

15 Composés I/R1 = octyl, décyl, dodécyl, tétradécyl, hexadécyl.
R2 est le sodium.

20

25

30

35

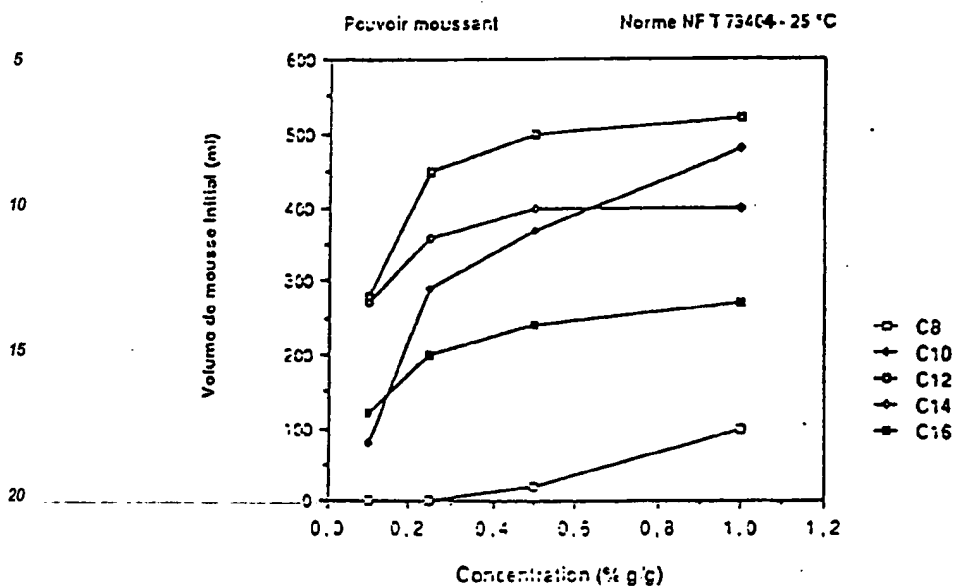
40

45

50

55

Mono alkyls galacturonates



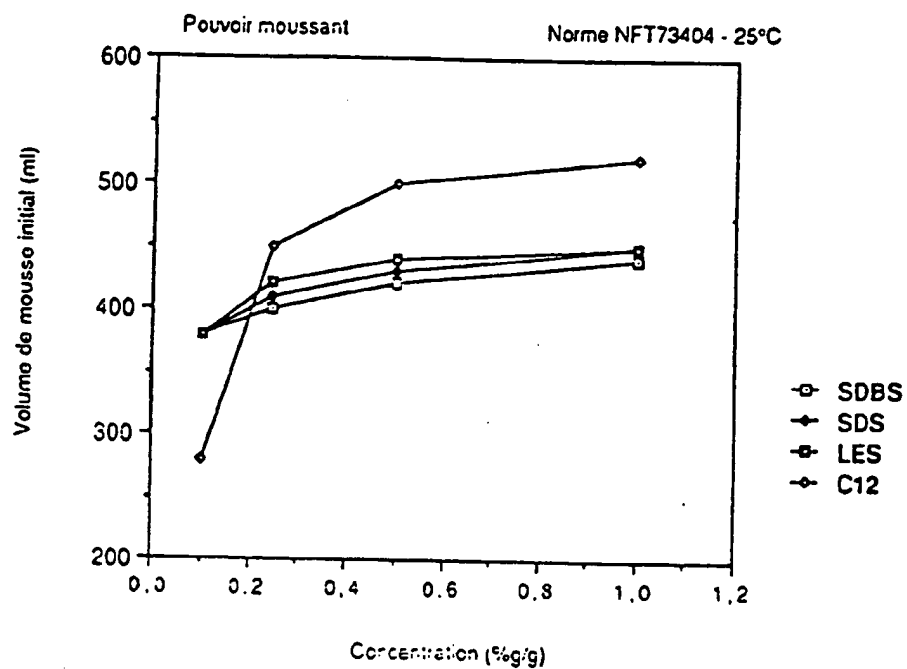
VOLUME DE MOUSSE
EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

	Concentration (g/l)	C8 (ml)	C10 (ml)	C12 (ml)	C14 (ml)	C16 (ml)
1	0,1	0	80	280	270	120
2	0,25	0	290	450	360	200
3	0,5	20	370	500	400	240
4	1	100	480	520	400	270

EXEMPLE COMPARATIF N° 22 :

Comparaison du pouvoir moussant de différents tensio-actifs connus et du dodécyl galactoside uronate de sodium - I/R1 = dodécyle et R2 est le sodium (norme NFT 73404).

Différents tensioactifs



	Concentration (g/l)	SDBS	SDS	LES	C12
1	0,1	380	380	380	280
2	0,25	400	410	420	450
3	0,5	420	430	440	500
4	1	440	450	450	520

Les concentrations sont exprimées en g/l. Les volumes de mousse en ml.

EXEMPLE COMPARATIF N° 23 :

Comparaison du pouvoir moussant d'une solution à 1 % d'alkyl galactoside uronate de sodium selon l'invention (I/R1 = octyl, décyl, dodecyl, tétradécyl, hexadécyl et R2 est le sodium) et des produits de référence (norme NFT 7340 - 25°C - volume initial de mousse).

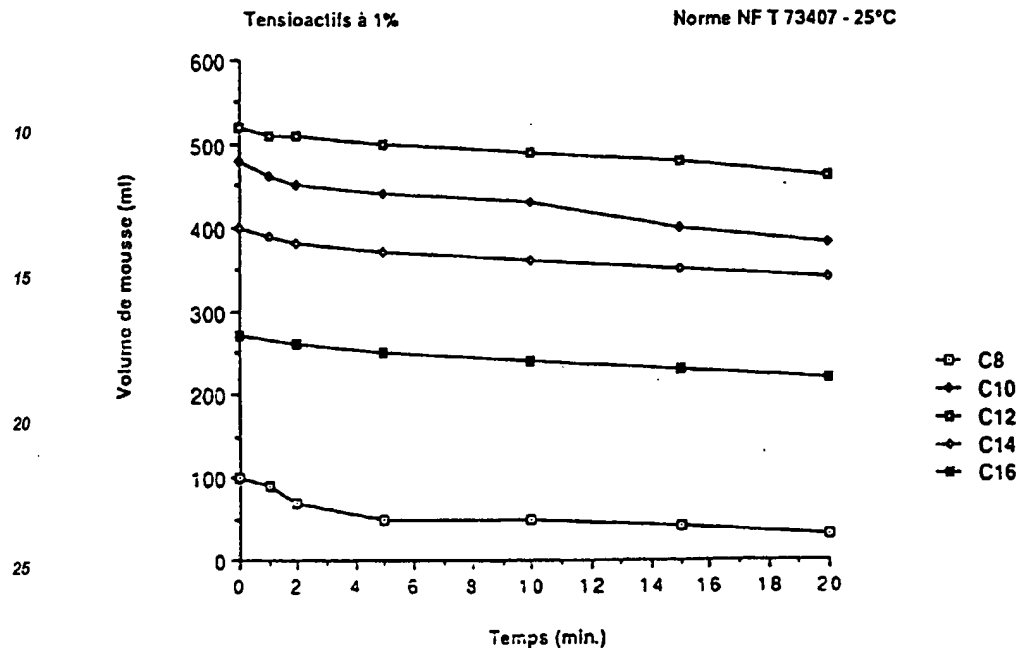
		Nombre de C	Vol (ml)
5	1	C8	100
	2	C10	480
	3	C12	520
	4	C14	400
	5	C16	270
10	6	0	0
	7	SDBS	440
	8	SDS	450
	9	LES	450
15			

EXEMPLE N°24 :

Etude de la stabilité de la mousse des alkyl galactoside uronates de sodium selon l'invention (I/R1 = octyl, décyl, dodécyl, tétradécyl, hexadécyl, et R2 est le sodium). Norme NFT 73404.

Stabilité de la mousse

5



30

35

40

45

	Temps (mn)	C8 (ml)	C10 (ml)	C12 (ml)	C14 (ml)	C16 (ml)
1	0	100	480	520	400	270
2	1	90	460	510	390	
3	2	70	450	510	380	260
4	5	50	440	500	370	250
5	10	50	430	490	360	240
6	15	40	400	480	350	230
7	20	30	380	460	340	220

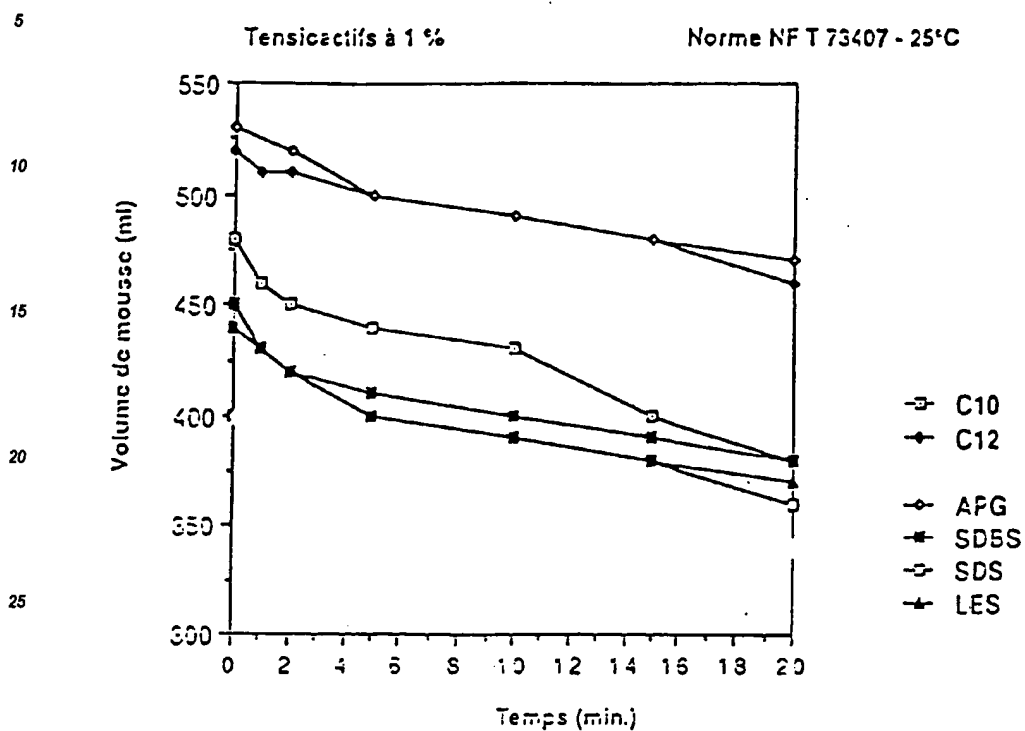
EXEMPLE COMPARATIF N° 25 :

50

Etude comparative de la stabilité de la mousse d'alkyl galactoside uronates de sodium selon l'invention (I/R1 = decyl, docécy, et R2 est le sodium) et de tensio-actifs connus.
Norme NFT 73404.

55

Stabilité de la mousse



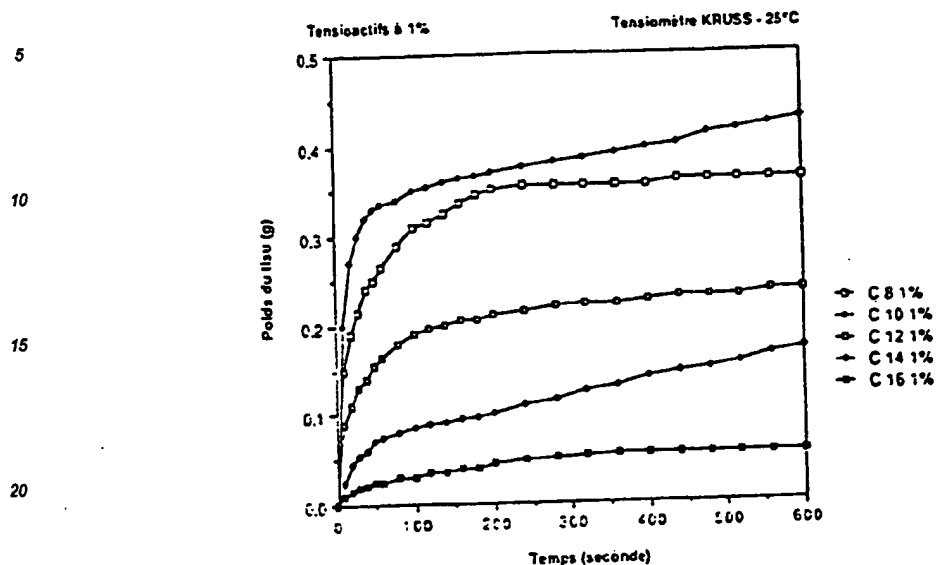
	Temps (mn)	SDBS (ml)	SDS (ml)	LES (ml)	C10 (ml)	C12 (ml)
1	0	440	450	450	480	520
2	1	430	430	430	460	510
3	2	420	420	420	450	510
4	5	410	400	400	440	500
5	10	400	390	390	430	490
6	15	390	380	380	400	480
7	20	380	360	370	380	460

EXEMPLE N°26

Mesure de l'absorption des solutions à 1 % d'alkyl galactoside uronates de sodium selon l'invention.

Composés I/R1 = octyl, décyl, dodécyl, tétradécyl, hexadécyl et R2 est le sodium.

Absorption sur tissu normalisé

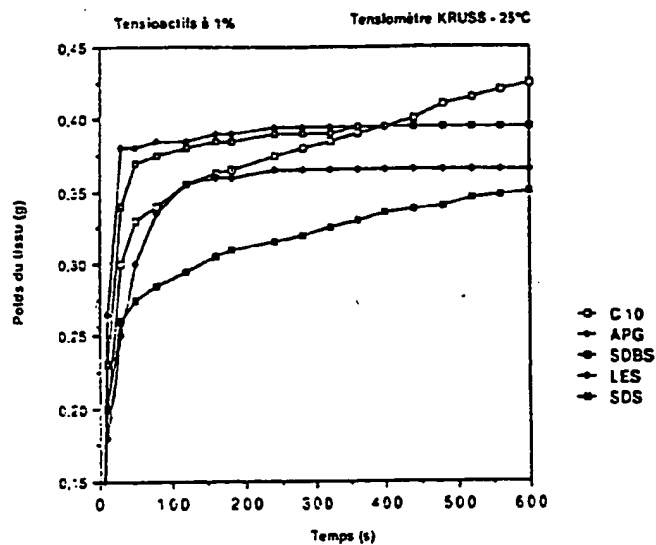


	Temps (mn)	C8 1 %	C10 1 %	C12 1 %	C14 1 %	C16 1 %
1	0	0	0	0	0	0
2	10	0,15	0,2	0,09	0,025	0,01
3	20	0,19	0,27	0,11	0,045	0,015
4	30	0,215	0,3	0,13	0,055	0,018
5	40	0,24	0,32	0,14	0,06	0,02
6	50	0,25	0,33	0,155	0,07	0,025
7	60	0,265	0,335	0,165	0,075	0,025
8	80	0,29	0,34	0,18	0,08	0,03
9	100	0,31	0,35	0,19	0,085	0,03
10	120	0,315	0,355	0,195	0,09	0,035
11	140	0,325	0,36	0,2	0,092	0,035
12	160	0,335	0,363	0,205	0,095	0,04
13	180	0,345	0,365	0,205	0,097	0,04
14	200	0,35	0,37	0,21	0,1	0,045
15	240	0,355	0,375	0,215	0,11	0,048
16	280	0,355	0,38	0,22	0,115	0,05
17	320	0,355	0,385	0,222	0,125	0,052
18	360	0,355	0,39	0,222	0,13	0,055
19	400	0,355	0,395	0,225	0,14	0,055
20	440	0,36	0,4	0,23	0,145	0,055
21	480	0,36	0,41	0,23	0,15	0,055
22	520	0,36	0,415	0,23	0,155	0,055
23	560	0,36	0,42	0,235	0,165	0,055
24	600	0,36	0,425	0,235	0,17	0,055

EXEMPLE COMPARATIF N°27 :

- 55 Mesure comparative de l'absorption de solutions à 1 % de tensio-actifs connus et du décyl galactoside uronate de décyl (composé I) R1 = décyl et R2 est le sodium.

Absorption sur tissu normalisé



	Temps (mn)	C10 (g)	APG (g)	SDBS (g)	LES (g)	SDS (g)
1	0	0	0	0	0	0
2	10	0,2	0,265	0,23	0,18	0,2
3	20	0,27	0,35	0,3	0,225	0,24
4	30	0,3	0,38	0,34	0,25	0,26
5	40	0,32	0,38	0,36	0,28	0,27
6	50	0,33	0,38	0,37	0,3	0,275
7	60	0,335	0,385	0,375	0,305	0,28
8	80	0,34	0,385	0,375	0,335	0,285
9	100	0,35	0,385	0,38	0,34	0,29
10	120	0,355	0,385	0,38	0,355	0,295
11	140	0,36	0,39	0,385	0,36	0,3
12	160	0,363	0,39	0,385	0,36	0,305
13	180	0,365	0,39	0,385	0,36	0,31
14	200	0,37	0,39	0,385	0,36	0,315
15	240	0,375	0,395	0,39	0,365	0,315
16	280	0,38	0,395	0,39	0,365	0,32
17	320	0,385	0,395	0,39	0,365	0,325
18	360	0,39	0,395	0,395	0,365	0,33
19	400	0,395	0,395	0,395	0,365	0,335
20	440	0,4	0,395	0,395	0,365	0,338
21	480	0,41	0,395	0,395	0,365	0,34
22	520	0,415	0,395	0,395	0,365	0,345
23	560	0,42	0,395	0,395	0,365	0,347
24	600	0,425	0,395	0,395	0,365	0,35

EXEMPLE N°28 :

Mesures de l'angle de mouillage, sur du polyéthylène, de solutions à 1 % d'alkyl galactoside uronates selon l'invention (composé I).

R 1 = décyl, dodécyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et R2 est le sodium.

Tensiomètre KRUSS - 25°C.

EXEMPLE COMPARATIF N°29 :

- 5 Mesures comparatives de l'angle de mouillage de solution à 1 % de décyl galactoside uronate de sodium (composé I / R1 = décyl et R2 est le sodium) et de tensio-actifs connus.

10	Tensio-actifs (1 %)	Angle de contact (°)
	GA C10	4
	GAC12	20
	GAC14	55
	GAC16	60
15	GAC18	68
	SDBS	22
	SDS	60
	LES	62
20		

EXEMPLE N°30 :

- 25 Mesure de tensions superficielles de solutions à 1 % d'alkyl galactoside uronate de sodium selon l'invention (composé I / R1 = octyl, décyl, dodécyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et R2 est le sodium).

EXEMPLE COMPARATIF N°31 :

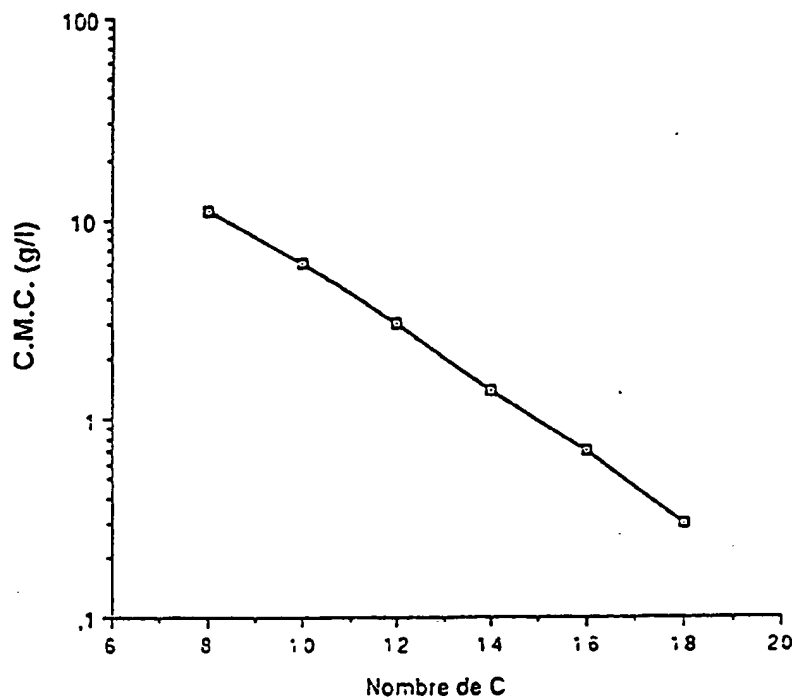
- 30 Mesures comparatives des tensions superficielles d'une solution à 1 % d'octyl galactoside uronate de sodium (I / R1 = octyl et R2 est le sodium) et de solutions de tensio-actifs connus.

35	Tensio-actifs (1 %)	γ (mN/m)
	GA C8	23
	GAC10	23
	GAC12	30
	GAC14	33
	GAC16	40
40	GAC18	44
	APG	26
	SDBS	30
	SDS	35
45	LES	35

EXEMPLE N°32 :

- 50 Concentrations micellaires critiques des alkyls galactosides uronates de sodium selon l'invention (composé I/R1 = octyl, décyl, dodécyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et R2 est le sodium).

C.M.C. en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyl



Nombre de C	C.M.C. (g/l)
8	11
10	6
12	3
14	1,2
16	0,7
18	0.3

EXEMPLES N°33 A 35 :

FORMULES DETERGENTES EN POUDRE

	33	34	35
Lauryl benzène sulfonate	2	0	5
Décyl D-galactoside uronate de sodium	10	20	10
α -oléfine sulfonate	0	10	0
Dodécyl D-galactoside uronate de sodium	0	0	10
Octyl D-galactoside uronate d'octyle	4	4	0
Décyl D-galactoside uronate de décyle	0	4	0
Dodécyl D-galactoside uronate de dodécyle	0	0	2
Cocoyl poly (éthylène glycol) éther	2	2	10
Huile silicone	2	2	0,2
Zéolite 4 Å	25	20	25
Carbonate de sodium	8	15	10
Nitrilotriacétate de sodium	3	1	1
Citrate de sodium	1	0	0
Argile	0	4	3
Perborate de sodium	20	4	3
Tétraacétyl éthylène diamine	1	0	0
Tétraacétate éthylène diamine	0,5	0	0
Sel de sodium de carboxyméthyl cellulose	1	2	0,3
Enzymes	0,5	0,4	1
Azurants optiques	0,2	0,5	0,1
Silicate de sodium	4	10	10
Parfums	qs	qs	qs
Eau	balance	balance	balance

EXEMPLES N° 36 A 38 :

FORMULES DETERGENTES LIQUIDES

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	36	37	38
Alkyl benzène sulfonate	5	0	5
Savons	10	0	15
Ether sulfate d'alcools gras	0	2	5
Dodécyl D-galactoside uronate de sodium	0	20	5
Décyl D-galactoside uronate de sodium	10	0	10
Ether d'alkyl poly (éthylène glycol)	10	0	0
Décyl D-galactoside uronate de décyle	5	10	0
Chlorure de diméthylammonium	0	0	4
Alkanolamide d'acide gras	1	0	0
Protéases	0,5	0,5	0
Citrate de sodium	2	4	5
Zéolites	0	20	0
Silicate de sodium	1	0	0
Ethanol / propylène glycol	10	8	13
Polycarboxylates	0	2	5
Azurants optiques	qs	qs	qs
Stabilisants (mono éthanolamide)	3	0	3
Parfums	qs	qs	qs
Colorants	qs	qs	qs
Eau	42,5	30	28

EXEMPLES N° 39 A 42 :

FORMULATIONS DE LIQUIDES VAISSELLE

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	39	40	41	42
Décyl D-galactoside uronate de sodium	0	0	0	10
Dodécyl D-galactoside uronate de sodium	20	20	10	10
Octyl D-galactoside uronate d'octyle	0	0	5	0
Mono éthanolamide d'acide gras éthoxylé	5	5	5	0
Lauryl diéthanolamide	0	0	3	10
Lauryl sulfate de sodium polyoxyéthylène	0	0	10	0
Chlorure de sodium	3	3	0	0
Acrylate de sodium	0,2	0	0	0
EDTA	0	0,3	0	0
Ethanol	0	0	0	3
Propylène glycol	0	0	0,2	0
Oxyde d'amine	0	0	1	0
Parfums	qs	qs	qs	qs
Colorants	qs	qs	qs	13
Conservateurs	0,5	0,5	qs	qs
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100

EXEMPLES N° 43 A 46 :

EXEMPLES N° 43 A 46 :

FORMULATIONS DE SAVONS LIQUIDES DOUX

	43	44	45	46
Octyl D-galactoside uronate d'octyl	0	5	0	0
Décyl D-galactoside uronate de sodium	10	5	0	0
Dodécyl D-galactoside uronate de sodium	0	0	0	10
Tétradécyl D-galactoside uronate de sodium	0	0	15	0
Dodécyl D-galactoside uronate de dodécyle	0	2	0	0
Tétradécyl D-galactoside uronate de tétradécyle	0	0	0	3
Lauryl sulfate de sodium	0	5	0	0
Cocoyl isethionate de sodium	5	0	0	0
Sel de sodium d'alkyl peptide	0	0	0	3
Cocoamidopropyl bétaine	5	0	5	0
Hydrolysate protéine de blé	0	0	2	0
Propylène glycol	0	0	0	4
Chlorure de sodium	3	2	2	0
E.D.T.A.	0,3	0,3	0,3	0,3
Alcool cétylique	0	0	0	3
Huile minérale lourde	0	0	0	15
Cocoamidodiéthanolamide	5	0	5	0
Hydroxyméthyl cellulose	0	0	0	0,5
Conservateurs	qs	qs	qs	qs
Désinfectants	0	0	0	0,2
Parfums	qs	qs	qs	qs
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100

EXEMPLES N°47 A 50 :

FORMULATIONS DE SHAMPOOINGS

	47	48	49	50
Dodécyl D-galactoside uronate de sodium	0	0	10	0
Tétradécyl D-galactoside uronate de sodium	10	10	5	5
Lauryl éther sulfosuccinate de disodium	0	5	0	0
Cocoamidopropyl bétaine à 30 %	5	10	10	5
Diéthanolamide d'acide gras de copral	0	0	0	5
Hydrolysât protéines de blé	0	0	0	2
Octadécyl polyéthylène glycol	10	0	0	0
Triéthylène glycol	1	2	0	0
Chlorure de sodium	0	1,5	1,5	2
Conservateurs	0,5	0,4	0,4	0,4
E.D.T.A.	0,3	0,3	0,3	0,3
Parfums	qs	qs	qs	qs
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100

EXEMPLES N°51 A 52 :

FORMULATIONS DE BAINS MOUSSANTS

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	51	52
Dodécyl D-galactoside uronate de sodium	20	25
Hexadécyl D-galactoside uronate de sodium	1,2	0
Cocoyl monoéthanolamide	5	5
Lauryl amido propyl bétaine	2	0
Lauryl amido diméthyl bétaine	0	2
Triéthylène glycol	2	0
Huile d'amande douce	6	5
Laurate de sorbian éthoxylé	2	2
Dioléate de propylène glycol éthoxylé	0	2
Lauryl myristyl à 50 E	2	0
E.D.T.A.	0,3	0,3
Chlorure de sodium	2	qs
Acrylate d'oléyle	0	2
Conservateur	0,5	qs
Hexadécanol	1	1
Parfums	qs	qs
Eau	qsp 100	qsp 100

EXEMPLES N° 53 A 54 :

FORMULATIONS DE GEL DOUCHE

10

15

20

25

30

35

	53	54
Décyl D-galactoside uronate de sodium	25	0
Tétradécyl D-galactoside uronate de sodium	0	15
Hexadécyl D-galactoside uronate de sodium	0	1
Dioléate de propylène glycol éthoxylé	2	0
Lauryl amidopropyl bétaine	2	0
Gel acrylique	0	0,2
E.D.T.A.	0,3	0,3
Chlorure de sodium	2	0
Agents nacrants	0	5
Parfums	0,2	0
Conservateurs	0,5	0,5
Eau	qsp 100	qsp 100

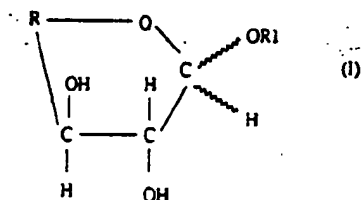
40

Revendications

1- Dérivé de l'acide galacturonique de formule :

45

50



55

R1 étant alkyle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 22 atomes de carbone,

R étant CH-CH(OH)-CO₂R₂ou-CH-(OH)-CH-CO₂R₂, dont le carbone portant le groupe hydroxyle est relié à l'atome d'oxygène endocyclique.

R2 étant l'hydrogène, R1, un atome de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium

quaternaire de formule



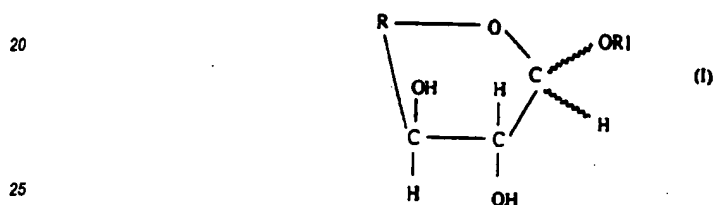
10 dans laquelle chacun de R3 à R6 est indépendamment des autres l'hydrogène, alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

2- Dérivé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que R1 est alkyle ayant de 8 à 14 atomes de carbone.

3- Dérivé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que R1 est décyle.

15 4- Dérivé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R1 est alkyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone.

5- Procédé de préparation de dérivés de l'acide galacturonique de formule:



R1 étant alkyle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 22 atomes de carbone,

R étant CH-CH(OH)-CO₂R₂ ou

30 -CH(OH)-CH-CO₂R₂ dont le carbone portant le groupe hydroxyle est relié à l'atome d'oxygène endocyclique,

R2 étant l'hydrogène, R1, un atome de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium quaternaire de formule

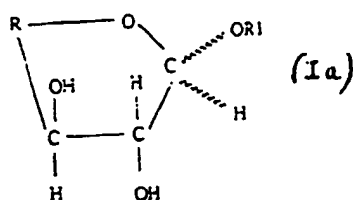


45 dans laquelle chacun de R3 à R6 est indépendamment des autres l'hydrogène, alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, caractérisé en ce qu'il consiste pour obtenir les dérivés (I) dans lesquels R2 est R1, à faire réagir un alcool de formule R1OH sur l'acide galacturonique de formule:

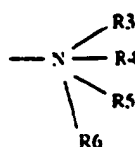


55 R étant CH-CH(OH)-CO₂H ou

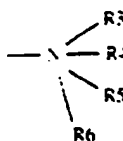
-CH(OH)-CH-CO₂H dont le carbone portant le groupe hydroxyle est relié à l'atome d'oxygène endocyclique pour obtenir un mélange d'alkylgalactoside uronates d'alkyle de formule



dans laquelle R2 est R1 et R a les deux significations indiquées et à séparer chaque alkylgalactoside uronate d'alkyle du mélange, pour obtenir les dérivés (I) dans lesquels R2 est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un groupe ammonium quaternaire, à salifier un dérivé de formule (Ia) par une base de formule Me(OH)_x dans laquelle Me est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou



x étant la valence du métal ou étant égal à 1 quand Me est



et pour obtenir les dérivés (I) dans lesquels R2 est l'hydrogène, à acidifier les dérivés (I) dans lesquels R2 est un métal ou un groupe ammonium quaternaire par un acide.

6. L'utilisation d'un dérivé tel que défini aux revendications 1 à 5 comme agent tensio-actif.

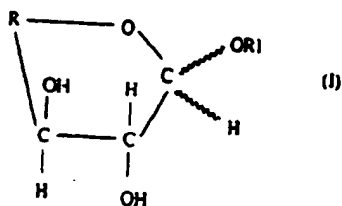
7. L'utilisation d'un dérivé tel que défini aux revendications 1 à 6 comme détergent.

8. L'utilisation selon la revendication 7 caractérisé en ce que R1 est alkyle ayant de 8 à 14 atomes de carbone.

9. L'utilisation d'un dérivé tel que défini aux revendications 1 à 6 en cosmétologie.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé de préparation de dérivés de l'acide galacturonique de formule:

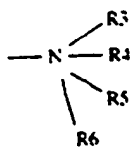


R1 étant alkyle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 22 atomes de carbone,

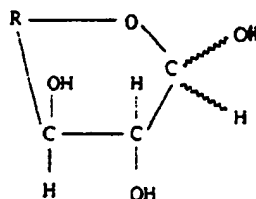
R étant CH-CH(OH)-CO₂R₂ ou

-CH(OH)-CH-CO₂R₂ dont le carbone portant le groupe hydroxyle est relié à l'atome d'oxygène endocyclique,

R2 étant l'hydrogène, R1, un atome de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium quaternaire de formule

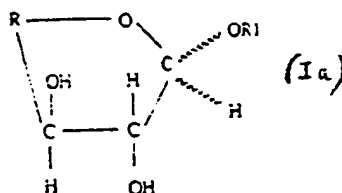


dans laquelle chacun de R3 à R6 est indépendamment des autres l'hydrogène, alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, caractérise en ce qu'il consiste pour obtenir les dérivés (I) dans lesquels R2 est R1, à faire réagir un alcool de formule R1OH sur l'acide galacturonique de formule :

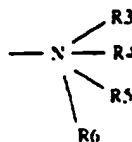


R étant $\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$ ou

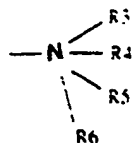
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ dont le carbone portant le groupe hydroxyle est relié à l'atome d'oxygène endocyclique pour obtenir un mélange d'alkylgalactoside uronates d'alkyle de formule



dans laquelle R2 est R1 et R a les deux significations indiquées et à séparer chaque alkylgalactoside uronate d'alkyle du mélange, pour obtenir les dérivés (I) dans lesquels R2 est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un groupe ammonium quaternaire, à salifier un dérivé de formule (Ia) par une base de formule $\text{Me}(\text{OH})_x$ dans laquelle Me est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou



x étant la valence du métal ou étant égal à 1 quand Me est



et pour obtenir les dérivés (I) dans lesquels R2 est l'hydrogène, à acidifier les dérivés (I) dans lesquels R2 est un métal ou un groupe ammonium quaternaire par un acide.

2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que R1 est alkyle ayant de 8 à 14 atomes de carbone.
3. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que R1 est décyle.
- 5 4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R1 est alkyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone.
5. L'utilisation d'un dérivé tel que préparé aux revendications 1 à 4 comme agent tensio-actif.
- 10 6. L'utilisation d'un dérivé tel que défini aux revendications 1 à 6 comme détergent.
7. L'utilisation selon la revendication 7 caractérisé en ce que R1 est alkyle ayant de 8 à 14 atomes de carbone.
- 15 8. L'utilisation d'un dérivé tel que défini aux revendications 1 à 6 en cosmétologie.

20

25

30

35

40

45

50

55

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2076

Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X,Y	EP-A-0 326 673 (HULS AG.) * le document en entier * ---	1-9	C07H15/04 B01F17/00 C11D1/66
Y	EP-A-0 427 210 (LION CORPORATION) * page 2, ligne 46 - page 3, ligne 18 * * page 15 - page 23; exemples 8-14 * ---	1-9	A61K7/08 C09K19/06 A23L1/03 C07H7/033
Y,D	EP-A-0 334 498 (CERESTAR HOLDING) * revendications 1,11 * ---	1-9	
Y	TENSIDE, SURFACTANTS, DETERGENTS vol. 26, 1989, pages 318 - 324 TH. BÖCKER ET AL 'Synthese und Eigenschaften von Kohlenhydrattensiden' * page 323, 2.3 * ---	1-9	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 190679t, Y. HUI ET AL. 'Synthesis of glucoside surfactants and asymmetric reduction of phenyl alkyl ketones in chiral micelles' * abrégé * & HUAXUE XUEBAO vol. 46, 1988, pages 239 - 245 ---	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
P,X	LIFE SCIENCES vol. 50, 1992, pages 1773 - 1779 Y. NAMBA ET AL 'Liposomal modification with uronate, which endows liposomes with long circulation in vivo, reduces the uptake of liposomes by J744 cells in vitro' * page 2, ligne 6 - ligne 8 * --- -/--	1,4	C07H B01F C11D A61K C09K A23L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26 NOVEMBRE 1992	Examinateur BRENNAN J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite F : document intercalaire	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		A : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1500 (04.82 (P0401))



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2076

Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-3 873 614 (V. LAMBERT ET AL) * colonne 1, ligne 60 - colonne 3, ligne 65 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26 NOVEMBRE 1992	Examineur BRENNAN J.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (01.82) (P4400)

09164

<http://v3.espacenet.com/publicationDetail>
10/26/10 07:21 AM

